

**Energiekoinzidenz-Methode
zur Absolut- $E(\vec{k})$ -Bestimmung
von Nickel**

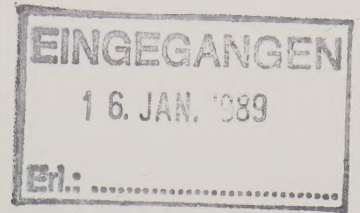
**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften**

**von
Andreas Schütz
aus Kirberg**

**vorgelegt beim
Fachbereich Physik der
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main**

**Frankfurt am Main
Januar 1989**

Resolution: 17.04.88



Kriegsdenkmal-Museum der Stadt - Museum
von 1914-1918

Kriegsdenkmal-Museum

Meinen Eltern gewidmet

Der Stadtverwaltung

1918

Antonie Schmitt

und 1. Vorsitz

Jugendliche des Kaiserlichen Krieges
der Kaiserlichen Kriegs-Gesellschaft
in Frankfurt am Main

Frankfurt am Main

April 1918

**Energiekoinzidenz-Methode zur Absolut- $E(\vec{k})$ -Bestimmung
von Nickel**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

von
Andreas Schütz
aus Kirberg

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

Frankfurt am Main
Januar 1989



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550813_0007

Kurzdarstellung

Mit der von E. O. Kane formulierten und hier erstmals experimentell an Ni(111) angewandten Energiekoinzidenz-Methode wird ein Verfahren zur präzisen Absolutbestimmung von End- und Anfangszuständen einkristalliner Proben mittels winkelaufgelöster Photoemission vorgestellt, bei dem die fehlende Information über die Wellenvektor-Komponente normal zur Oberfläche durch Ausnutzung der Kristallsymmetrie geliefert wird. In den unter Variation des Emissionswinkels θ aufgenommenen Spektren werden Energiekoinzidenzen von Peaks herangezogen, deren zugehörige Wellenvektoren im Kristall durch eine Punktsymmetrie-Operation ineinander übergeführt werden können, und diese mit den experimentell zugänglichen Energien und Wellenvektoren im Vakuum über das Brechungsgesetz verknüpft. Auf diese Weise ist eine Absolut- $E(\vec{k})$ -Bestimmung in allgemeiner Lage des $\vec{k}$ -Raums, d.h. auch abseits von Symmetrieachsen, mit sehr hoher Genauigkeit möglich. Die numerische Lösung des Brechungsgesetzes und die damit einhergehende gleichzeitige Behandlung vieler Meßwerte $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ sorgt für eine weitere Erhöhung der Genauigkeit und ermöglicht eine Absolutbestimmung auch schwach-dispergierender Anfangsbänder.

Damit läßt sich nun auch bei Nickel die Aufhebung der nichtrelativistischen Auswahlregeln infolge der Spin-Bahn-Kopplung eindeutig nachweisen. Aus den mit der Energiekoinzidenz-Methode genau bestimmten Endzuständen in der X_5' - X_1 -Bandlücke am X-Punkt werden zudem das die Dämpfung charakterisierende optische Potential und die mit diesem verknüpfte mittlere freie Weglänge der Elektronen ermittelt. Der kleine Wert von 3.5 Å (bei 25 eV Endenergie) läßt auf eine starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung schließen. In den mit parallel zu $(1\bar{1}0)$ polarisiertem Licht erzeugten Spektren wird ein bisher nicht diskutierter Peak eindeutig auf einen Oberflächen-Umklapp zurückgeführt und sowohl der Ort der Anregung als auch der relevante reziproke Oberflächen-Gittervektor bestimmt.

Abstract

With the energy coincidence method mentioned by E. O. Kane in 1964 and here experimentally applied to Ni(111) for the first time a formalism is shown allowing an absolute and accurate determination of final and initial electronic states of single crystals by angle resolved photoemission. The missing information about the component of the wave vector perpendicular to the surface is obtained by making use of crystal symmetry. In the spectra detected with varying emission angles θ energy coincidences of peaks are considered whose corresponding wave vectors inside the crystal can be transferred onto another by a point symmetry operation. These wave vectors inside the crystal showing the selected symmetry are combined with the experimentally determined energies and wave vectors (or emission angles) in the vacuum region by the refraction law. This procedure enables an absolute and accurate determination of E vs $\vec{k}$ at any point of $\vec{k}$ -space, i.e. even away from symmetry axes. The numerical solution of the refraction law and the simultaneous treatment of several measured values of $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ improves the accuracy and enables the absolute determination even of initial bands showing little dispersion.

Thus, also in the case of nickel the softening of the non-relativistic selection rules by spin-orbit-coupling is clearly shown. Furthermore, with the final states in the $X_5'-X_1$ -bandgap at the X-point determined accurately by the application of the energy coincidence method the optical potential, which is used to characterize the damping of the excited electrons in the crystal, as well as the resulting mean free path of the electrons are determined. The small value of 3.5 Å (at 25 eV final energy) suggests a strong electron-electron interaction. In the spectra measured with light polarized parallel with respect to the $(1\bar{1}0)$ detection plane a peak not discussed so far is shown to arise from a surface-umklapp and both the region of excitation and the reciprocal surface lattice vector are determined.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Winkelaufgelöste Photoelektronen-Spektroskopie	5
2.1.1. Energie- und Impulserhaltung, Auswahlregeln	6
2.1.2. Umklapp-Prozesse, Dämpfung	10
2.2. Methoden zur experimentellen Bandstrukturbestimmung	12
2.2.1. Näherungsmethoden	12
2.2.2. Fermiflächen-Methoden	15
2.2.3. Die Symmetrie-Methode	15
2.2.4. Die Triangulations-Methode	17
2.2.5. Die Zero-Slope-Methode	20
2.2.6. Die Energiekoinzidenzmethode nach Kane	23
3. Experimenteller Aufbau	27
3.1. Optisches System	27
3.2. Vakuumsystem, Datenerfassung	28
3.3. Achtkanaliger Elektronenanalysator	29
3.3.1. Konzept und Design	29
3.3.2. Auflösungsmessungen	33
3.4. Kristallpräparation, Vorbereitung der Messung	40
4. Experimentelle Ergebnisse	43
4.1. Vergleich der Spektren von Cu(111) und Ni(111)	44
4.2. Spektren von Ni(111) für parallele Polarisierung	48
4.3. Spektren von Ni(111) für senkrechte Polarisierung	54
5. Auswertung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse	57
5.1. Linienformanalyse	57
5.2. Darstellung von $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$	63

5.3. Berechnung der Konturen im Vakuum und im Kristall	69
5.3.1. Iterationsverfahren	70
5.3.2. Darstellung der Konturen	73
5.4. Diskussion der $E(\vec{k})$ -Konturen	78
5.5. Diskussion der Bandstruktur auf der [110]-Symmetrieachse	84
5.5.1. Vergleich mit gerechneten Bandstrukturen	84
5.5.2. Übergänge in das Bandgap am X-Punkt	91
5.5.3. Oberflächen-Umklapp	95
6. Zusammenfassung	102
7. Anhang: Parameter der Linienformanalyse	105
Literaturverzeichnis	110

1. Einleitung

In der Beschreibung der Festkörpereigenschaften standen seit jeher neben der Beschreibung der Gitterstruktur und der Dynamik des Gitters die Eigenschaften der Elektronen im Vordergrund, da zum einen über deren Dichte und Beweglichkeit eine Klassifikation des Festkörpers vorgenommen werden kann, sie zum anderen für viele dielektrische, magnetische und thermische Eigenschaften verantwortlich sind. In diesem Zusammenhang fällt den Leitungs- und Valenzelektronen im Festkörper eine besondere Bedeutung zu, aber auch aus dem Verhalten der stärker gebundenen Rumpfelektronen können vielfältige Informationen gewonnen werden. In einer Einteilchenbeschreibung¹ kann man die Energien und Impulse der Elektronen im Bändermodell darstellen, die Einflüsse des (durchaus verzerrten) Gitters können aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen der elektronischen und der Gitterbewegung in der sogenannten 'adiabatischen' Näherung als statisch angesehen und damit absepariert werden. Wegen des vielfältigen Informationsgehaltes kommt der Bestimmung von Bandstrukturen – vor allem auch im Zusammenhang mit diversen spektroskopischen Methoden – eine zentrale Bedeutung zu. Zusätzlich lassen sich aus dem $E(\vec{k})$ -Verlauf auch wertvolle Hinweise über kollektive Phänomene – wie beispielsweise den Ferromagnetismus – bis hin zur Supraleitfähigkeit gewinnen. Letzteres gewinnt in Anbetracht der sprunghaften Entwicklung der Hochtemperatur-Supraleiter erneut an Aktualität. Auch in dem sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der industriellen Anwendung intensiv betriebenen Studium der Physik der Kristalloberfläche ist oft eine genaue Kenntnis der Volumen-Bandstruktur vonnöten.

Erste theoretische Ansätze² zum Verständnis der elektronischen Eigenschaften von Festkörpern über den Verlauf der Energiebänder existieren schon seit etwa 50 Jahren. Auf experimentellem Gebiet haben nach den teilweise sehr frühen Experimenten der optischen Absorption³ in neuerer Zeit vor allem die Photoelektronen-Spektroskopie im Röntgenbereich⁴ (XPES bzw. ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) und im Vakuum-UV-Bereich⁵ (UPS) die entscheidenden Beiträge zur Untersuchung der Bindungsenergien in Festkörpern geleistet. In all diesen Methoden erfolgt jedoch eine Mittelung über viele elektronische Zustände. Erst die Entwicklung der **winkelaufgelösten** Photoelektronen-Spektroskopie (ARPES = Angle Resolved Photoemission Spectroscopy)⁶⁻⁹ hat, basierend auf den Fortschritten in der Einkristallherstellung, der Ultrahochvakuumtechnik und im Bau geeigneter Detektoren, der experimentellen Bestimmung der elektronischen Bänder zu einem

Durchbruch verholfen. Hierbei wird das durch Absorption eines UV-Quants in ein Endband angeregte und dann, nach Überwindung der Potentialbarriere an der Oberfläche¹⁰, ins Vakuum emittierte Elektron sowohl bezüglich seiner kinetischen Energie als auch seines Emissionswinkels analysiert. Auf die ersten Experimente¹¹ mit Laborlichtquellen¹² folgten schon sehr bald solche mit Synchrotronstrahlungsquellen^{13,14}. Mit deren Verfügbarkeit als intensive Lichtquellen über einen weiten Spektralbereich vom Infraroten bis zur weichen Röntgenstrahlung ist die Festkörperspektroskopie mit Photonen in ein weiteres Stadium ihrer Entwicklung getreten und es haben sich eine Fülle neuer ergänzender Methoden etabliert, wie beispielsweise die spinaufgelöste Photoelektronen-Spektroskopie¹⁵ im Vakuum-UV oder die Feinstrukturuntersuchung in der Röntgenabsorption (EXAFS = Extended X-Ray Absorption Fine Structure)¹⁶ zur Untersuchung von Bindungsverhältnissen im Volumen und an der Oberfläche (mit SEXAFS = Surface-EXAFS)¹⁷.

Um nun quantitative Aussagen über die Energie, die Lage im k -Raum und die Symmetrie elektronischer Zustände machen zu können, sind Vergleiche mit gerechneten Bandstrukturen bzw. vereinfachende Annahmen über den Verlauf der Endbänder jedoch unumgänglich, da auch die winkelaufgelöste Photoemissions-Spektroskopie keine simultane Information über Anfangs- und Endzustände der Elektronen gibt und somit eine Absolutbestimmung des Punktes im k -Raum nicht zuläßt. Der Grund dafür ist die Tatsache, daß das Elektron beim Verlassen des Kristalls infolge der Potentialstufe eine Brechung erfährt, bei der nur die Parallelkomponente des Impulses erhalten bleibt¹⁸ und damit experimentell bestimmbar ist, nicht jedoch die Komponente normal zur Oberfläche. Die obigen Näherungen aber führen insbesondere für kleine Anregungsenergien (< 30 eV), für die die Endbänder infolge des Einflusses des Gitterpotentials und der vor allem bei den Übergangsmetallen hervortretenden Wechselwirkung mit den Valenzelektronen stark von der Freien-Elektronen-Parabel abweichen, oft zu erheblichen Fehlern in der Bestimmung der Dispersion der Anfangsbänder. Besonders gravierend sind diese Fehler in der Nähe von Brillouinzonen-Rändern, insbesondere dann, wenn die Dämpfung der Endzustands-Wellenfunktionen aufgrund der endlichen freien Weglänge der Elektronen nicht berücksichtigt worden ist.

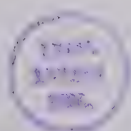
Vor rund zehn Jahren sind mit der Anwendung der Triangulationsmethode¹⁹ und der Symmetriemethode^{20,21} in der winkelaufgelösten Photoelektronen-Spektroskopie erstmals Möglichkeiten zur Absolutbestimmung der Dispersion von Anfangs- und Endbändern geschaffen worden. Diese Methoden nutzen Energiekoinzidenzen der an zwei Oberflächen gemessenen Spektren bzw. Intensitätsänderungen bei Überschreitung von Brillouinzonen-Berandungen zur absoluten Festlegung des Wellenvektors aus, bringen jedoch in Bezug auf

Genauigkeit und Anwendbarkeit teilweise erhebliche Probleme mit sich. In jüngerer Zeit hat A. Baalmann²² mit der Zero-Slope-Methode ein sehr präzises Verfahren angegeben, mit dem man ausschließlich unter Verwendung einer ausgewählten Spiegelsymmetrie aus den Energie-lagen der Peaks eine Absolut- $E(\vec{k})$ -Bestimmung vornehmen kann, allerdings - und dies ist eine gravierende Einschränkung - nur auf einer Symmetrielinie des Kristalls. Gemeinsamer Nachteil jeder dieser Methoden ist die Tatsache, daß aus einer geeigneten Serie von Photoelektronen-Spektren letztlich nur ein einziger Punkt im k -Raum mit den dazugehörigen Energien von Anfangs- und Endzustand bestimmt werden kann, was den experimentellen Aufwand zur Bandstrukturbestimmung enorm in die Höhe treibt.

In dieser Arbeit wird erstmals eine Methode vorgestellt, die eine direkte Bestimmung der Energien von Anfangs- und Endband längs einer Linie im reziproken Raum erlaubt, die i.a. nicht mit einer hochsymmetrischen Linie zusammenfällt, und dies mit einer der Zero-Slope-Methode vergleichbaren Genauigkeit. In Anlehnung an die zuerst von Kane¹⁸ formulierte Energiekoinzidenz werden neben den experimentell bestimmten kinetischen Energien der Photoelektronen und deren Emissionswinkel ausschließlich die Symmetrien des Festkörpers und die Erhaltung der Parallelkomponente des Wellenvektors beim Durchtritt des Elektrons durch die Oberfläche zur Absolut- $E(\vec{k})$ -Bestimmung herangezogen. Die Zero-Slope-Methode ist als Spezialfall in der Energiekoinzidenz-Methode enthalten.

Um ein Maß für die Anwendbarkeit dieser Methode zu gewinnen, wird mit dem Übergangsmetall Nickel ein Material gewählt, dessen Photoelektronen-Spektren zum einen wegen der prominenten Lebensdauereffekte eine starke Linienverbreiterung und zum anderen infolge der durch die Austauschwechselwirkung hervorgerufenen Aufhebung der Spinentartung eine Dublett-Aufspaltung der Linien aufweisen. Darüberhinaus bietet sich Nickel als Modellsubstanz der magnetischen Übergangsmetalle für die hier vorgestellte Absolut-Methode des 'band mapping' an, um daraus Erkenntnisse über die magnetische Ordnung und deren Temperaturverhalten abzuleiten. Da sich diesbezüglich gerade Energieunterschiede an der Fermienergie drastisch auswirken (beispielsweise auf das Vorzeichen der Spinmagnetisierung), ist eine Bestimmung des $E(\vec{k})$ -Verlaufs in diesem Bereich besonders interessant. Zum Studium der Dämpfung der Endzustands-Wellenfunktionen bietet sich eine Absolut- $E(\vec{k})$ -Bestimmung in der Nähe einer Bandlücke an. In Zusammenhang damit steht auch die Auswahl der Kristalloberfläche und der Detektionsebene sowie des Photonenenergie-Intervalls.

Nach einer kurzen Einführung in die winkelaufgelöste Photoelektronen-Spektroskopie folgt



eine Diskussion der obengenannten Methoden zur Absolut- $E(\vec{k})$ -Bestimmung und eine Darstellung der Energiekoinzidenz-Methode. Danach werden die experimentellen Voraussetzungen zur Aufnahme der Spektren erläutert unter besonderer Berücksichtigung des eigens für Zwecke dieser Art entwickelten und getesteten Elektronenanalysators. Es folgt eine Darstellung der mit Synchrotronstrahlung aufgenommenen Photoelektronen-Spektren und der speziell auf die Energiekoinzidenz-Methode zugeschnittenen Linienformanalyse. Abschließend werden die so gewonnenen Dispersionskurven diskutiert.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Winkelaufgelöste Photoelektronen-Spektroskopie

Die experimentelle Bestimmung von Bandstrukturen mittels winkelaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie ließ nach der ersten Beobachtung der Winkelabhängigkeit der Photoelektronen²³ noch einmal zehn Jahre auf sich warten, hat sich dann aber, nachdem die experimentellen Voraussetzungen mit sauberen Einkristalloberflächen und intensiven, monochromatischen und polarisierten Lichtquellen verfügbar waren, innerhalb kurzer Zeit zur besten Methode bei der Bestimmung der Dispersion der elektronischen Bänder etabliert. Es liegt jedoch insofern eine Einschränkung vor, als mit der Photoelektronen-Spektroskopie ausschließlich besetzte Zustände, d.h. Zustände mit Energien kleiner als die Fermienergie E_F , sowie unbesetzte Zustände oberhalb des Vakuum-Niveaus E_{vac} spektroskopiert werden können. Der Bereich zwischen E_F und E_{vac} ist nicht zugänglich. Will man die Zustände in diesem Bereich gezielt untersuchen, so bieten sich als Ergänzung zur Photoemission die Auftrittspotential-Spektroskopie (APS)²⁴ und die Inverse Photoemission (IPE)²⁵ an, letztere ist die auf den Bereich des Vakuum-UV begrenzte Bremsstrahlung-Isochromaten-Spektroskopie (BIS). Sie hat sich vor allem bei der Untersuchung von Bandgaps (beispielsweise bei Metall-Isolator-Übergängen) und von Adsorbatsystemen bewährt, in neuerer Zeit sind hier auch wellenvektor-aufgelöste Messungen durchgeführt worden²⁶ (KRIPES = K-Resolved Inverse Photoemission Spectroscopy).

In der winkelaufgelösten Photoelektronen-Spektroskopie erhält man neben der in den Peaklagen enthaltenen Information über die Energien der Anfangs- und Endzustände und der durch den Emissionswinkel gegebenen Kenntnis einer Komponente des Wellenvektors zusätzlich aus den Peakintensitäten die Übergangswahrscheinlichkeiten bei der optischen Absorption, aus denen man auf die Symmetrien der Zustände und (z.B. Adsorbat- oder relativistisch bedingte) Symmetrieänderungen²⁷ schließen kann. Desweiteren gibt die Linienform der Photoemissions-Strukturen Aufschluß vornehmlich über Vielteilchen-Effekte, die sowohl elektronischer Natur (Lebensdauer des angeregten Zustands, Abschirmung des Lochs) als auch phononisch bedingt sein können. Diese Effekte werden in Kap. 5 eingehender diskutiert. Im Zusammenhang damit steht die Tatsache, daß das Photoelektron nur Information über die 'lokale' Bandstruktur am Ort der Anregung mit sich trägt, für die zur Oberfläche transportierten und schließlich im Vakuum detektierten Elektronen erfolgt dann eine Mittelung über einen Bereich, dessen Durchmesser in der Größenordnung

der mittleren freien Weglänge der Elektronen liegt, d.h. bei Anregungsenergien im nahen UV bei etwa 10 bis 20 Å. Letzteres wird beispielsweise relevant bei der temperaturabhängig untersuchten magnetischen Ordnung der Übergangsmetalle²⁸.

2.1.1. Energie- und Impulserhaltung, Auswahlregeln

Das zur Beschreibung des Photoemissions-Prozesses eingeführte Drei-Stufen-Modell²⁹ ist nach wie vor zum qualitativen Verständnis gut geeignet und beschreibt auch die meisten

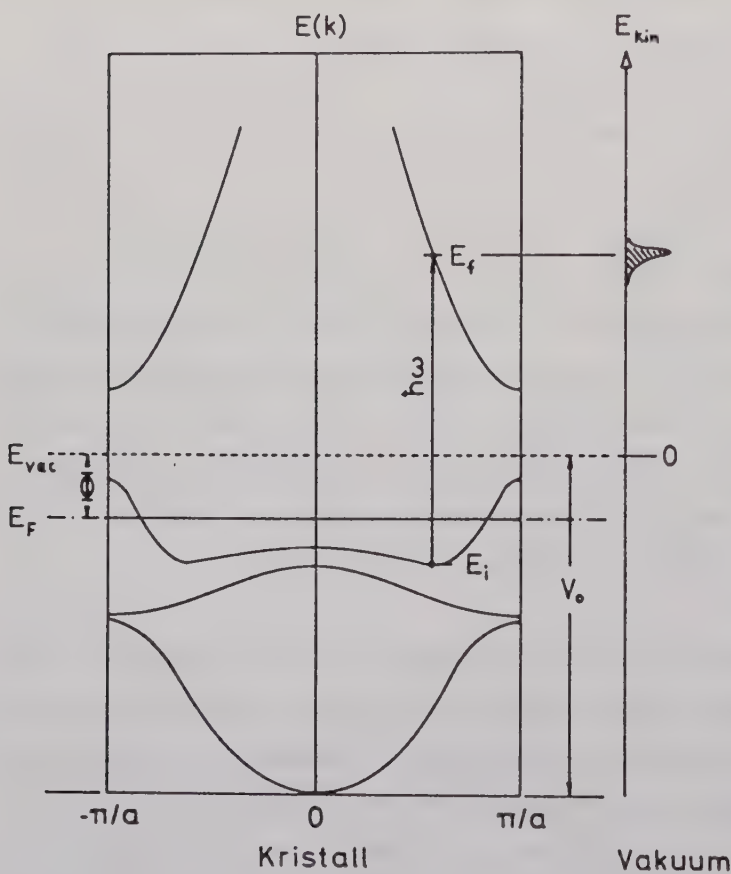


Fig. 1: Darstellung des Photoemissionsprozesses anhand der vereinfachten Bandstruktur eines Metalles im reduzierten Zonenschema.

experimentellen Befunde quantitativ richtig. Die exakteren Einstufen-Modelle³⁰⁻³³, welche die Wechselwirkung des emittierten Elektrons mit dem zurückgelassenen Loch im Endzustand und über dessen Coulomb-Abschirmung auch Vielteilchen-Effekte beinhalten, lassen sich wegen des großen rechentechnischen Aufwandes i.a. nur mit speziellen Näherungen auf die Experimente übertragen. Im Drei-Stufen-Modell werden die Prozesse der optischen Absorption unter gleichzeitiger Anregung eines Elektrons, Transport dieses Elektrons zur Oberfläche und Emission des Elektrons unter Berücksichtigung der

Erhaltungssätze separat betrachtet. Diese Separation läßt sich auch in der temperaturabhängigen Photoelektronen-Spektroskopie beibehalten.³⁴

In Fig. 1 ist der Photoemissions-Prozeß am Beispiel der vereinfachten Bandstruktur eines Metalles im reduzierten Zonenschema dargestellt. Da im Bereich des Vakuum-UV der Impulsübertrag des Photons auf das Elektron gegenüber dem Impuls des Elektrons vernachlässigbar ist (Dipolnäherung), liefern Energie- und Impulserhaltung für die Absorption

$$E_f(\vec{k}) = E_i(\vec{k}) + \hbar\omega; \quad \vec{k}_f = \vec{k}_i, \quad (1)$$

was einem 'senkrechten' Übergang in der $E(\vec{k})$ -Darstellung entspricht. $E_i(\vec{k})$ bzw. $E_f(\vec{k})$ bezeichnen die Energien von Anfangs- bzw. Endzustand. Für die Emission des Elektrons gilt

$$E_f = E_{\text{kin}} + V_0. \quad (2)$$

E_{kin} ist die vom Detektor nachgewiesene kinetische Energie des Elektrons im Vakuum, V_0 das innere Potential. Die Potentialstufe an der Oberfläche sorgt dafür, daß das Elektron bei der Emission eine Impulsänderung erfährt, und zwar so, daß die Elastizitätsbedingung (2) erfüllt bleibt. Hat man eine saubere, nicht rekonstruierte Oberfläche, so bleibt von der Quantenzahl $\vec{k} \triangleq \vec{k} \pm \vec{G}$ der Volumenzustände nur die Tangentialkomponente eine 'gute' Quantenzahl¹⁸

$$\vec{k}_t \triangleq \vec{k}_t \pm \vec{G}_t = \vec{\kappa}_t, \quad (3)$$

wobei $\vec{G}_t$ ein reziproker Oberflächen-Gittervektor ist. $\vec{\kappa}_t$ ist die Tangentialkomponente des Wellenvektors im Vakuum. Die zur Bestimmung der Dispersion der Volumenzustände ebenso notwendige Normalkomponente $\vec{k}_n$ des Wellenvektors bleibt jedoch beim Durchtritt durch die Oberfläche nicht erhalten und experimentell unbestimmt. So kann man mit der winkel-aufgelösten Photoemission lediglich die Dispersion solcher Zustände absolut bestimmen, deren Endenergie E_f nahezu unabhängig von $\vec{k}_n$ ist (Adsorbatzustände, Oberflächenzustände)³⁵. Eine Absolutbestimmung der Volumenzustände ist dagegen nur möglich, wenn man das Verfahren entsprechend modifiziert. Dies wird in Kap. 2.2 näher erläutert.

Nach Fermis Goldener Regel ist die Zahl der Elektronen, die mit der Photonenenergie $\hbar\omega$ angeregt und im Vakuum mit der kinetischen Energie E_{kin} und der Tangentialkomponente $\vec{\kappa}_t$ des Impulses nachgewiesen werden, in der Dipolnäherung gegeben durch

$$N(E_{\text{kin}}, \vec{\kappa}_t, \hbar\omega) \propto \sum_{i,f} \int_{\text{BZ}} d^3k \cdot |\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \cdot \\ \cdot \delta(E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar\omega) \cdot \delta(E_f(\vec{k}) - V_0 - E_{\text{kin}}) \cdot \delta(\vec{\kappa}_t - \vec{k}_t - \vec{G}_t) \cdot F(E_i)[1 - F(E_f)] \quad (4)$$

Die drei δ -Funktionen stellen die oben erläuterte Energieerhaltung bei Absorption und Emission und die $\vec{k}_t$ -Erhaltung dar. Das Matrixelement gibt die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Anfangszustand $|i\rangle$ und Endzustand $|f\rangle$ an, $\vec{A}$ ist das Vektorpotential des eingestrahlten Lichts. Der Faktor $F(E_i)[1 - F(E_f)]$ erlaubt nur Übergänge zwischen besetzten Valenz- und freien Leitungsbandzuständen, $F(E)$ ist die Fermi-Dirac-Verteilung.

Mit Hilfe des Matrixelementes $\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle$ und der bekannten Polarisierung des zur Anregung verwendeten Lichtes lassen sich optische Auswahlregeln²⁷ aufstellen, die über die Symmetrie der Zustände eine Aussage über ihr Auftreten im Photoelektronen-Spektrum ermöglichen. Das im Detektor nachgewiesene Elektron entspricht einer ebenen Welle, deren Wellenvektor in der Detektionsebene liegt. Bei der Emission durch die nichtrekonstruierte und nicht kontaminierte einkristalline Oberfläche ist die Tangentialkomponente des Wellenvektors eine gute Quantenzahl¹⁸, sodaß auch der Wellenvektor des Endzustandes bei Vernachlässigung der endlichen azimuthalen Winkelauflösung des Detektors und möglicher Oberflächenumklapp-Prozesse in dieser Ebene liegt. Ist nun die Detektionsebene gleichzeitig eine Spiegelebene des Kristalls, so besitzt die Wellenfunktion des Endzustandes positive Parität bezüglich Spiegelung an dieser Ebene³⁶ und man kann gruppentheoretisch die bei der jeweiligen Polarisierung des Lichtes symmetrie-erlaubten Anfangszustände klassifizieren³⁷. Für das in fcc-Struktur kristallisierende Nickel ist die Punktgruppe O_h ⁵, die entsprechende Brillouinzone mit der als Detektionsebene gewählten $(1\bar{1}0)$ -Ebene ist in Fig. 2 gezeigt.

In der den Messungen zugrundeliegenden Geometrie, nämlich einer (111)-Oberfläche und der $(1\bar{1}0)$ -Spiegelebene als Detektionsebene in dem Winkelbereich von der Oberflächennormalen aus betrachtet, der die [110]-Achse (= Σ - bzw. S-Achse) enthält, gilt folgendes: auf der Σ (S)-Achse mit der Symmetrie C_{2v} ist der Übergang $\Sigma_1 \rightarrow \Sigma_1$ erlaubt für $\vec{A} \parallel [110]$, $\Sigma_3 \rightarrow \Sigma_1$ für $\vec{A} \parallel [001]$, $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$ für $\vec{A} \parallel [1\bar{1}0]$, der Übergang $\Sigma_2 \rightarrow \Sigma_1$ ist für alle Polarisierungen verboten. Er ist jedoch zum einen innerhalb der $(1\bar{1}0)$ -Ebene aber weg von der Σ -Achse für $\vec{A} \parallel [1\bar{1}0]$, zum anderen für $\vec{A} \parallel [001]$ beiderseits der $(1\bar{1}0)$ -Ebene erlaubt^{37,38}. Aus dem letzteren Grund könnte er auch für die sogenannte $||$ -Polarisation wegen der endlichen Winkelauflösung des Detektors auftreten²¹. Am X-Punkt, an dem die

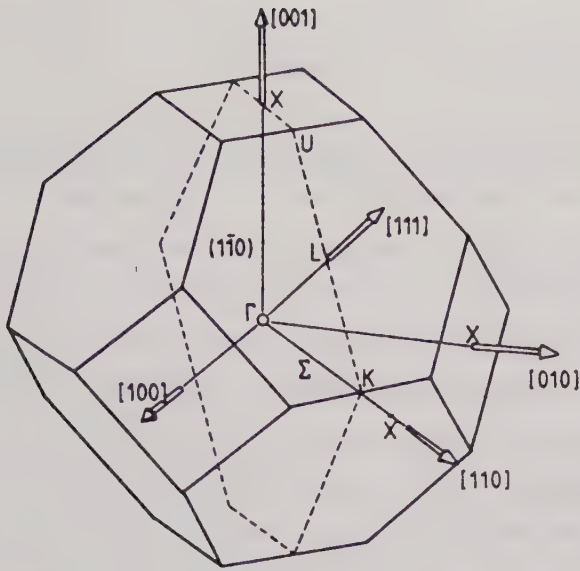


Fig. 2: fcc-Brillouinzone, die $(1\bar{1}0)$ -Spiegelebene ist gestrichelt angedeutet.

Punktsymmetrie D_{4h} gilt, sind Übergänge von X_1 , X_2 und X_3 nach X_5' (Gap-Unterkante) erlaubt für $\vec{A} \perp [001]$, der Übergang $X_5 \rightarrow X_5'$ ist erlaubt für $\vec{A} \parallel [001]$, die Übergänge in den X_1 -Endzustand (Gap-Oberkante) sind allesamt verboten.

Die hier diskutierten Auswahlregeln können jedoch nur bedingt auf die Photoemissions-Spektren von Nickel übertragen werden. Zum einen ist bei den Nickel-Zuständen wegen der Austauschwechselwirkung die Spinentartung aufgehoben, zum anderen hat A. Baalmann²² durch 'band mapping' an Kupfer gefunden, daß auch bei den leichteren Elementen die Spin-Bahn-Wechselwirkung insbesondere an Überkreuzungspunkten von Bändern nicht vernachlässigt werden darf und man mit den relativistischen Auswahlregeln arbeiten muß. Dies hat zur Folge, daß in einer bestimmten Konfiguration Zustände, die nach den nichtrelativistischen Auswahlregeln symmetrie-verboten sind, durch Beimischung von Wellenfunktionen anderer Symmetrie doch zum Photoemissions-Spektrum beitragen können.

Alle oben genannten Argumente betreffen zunächst nur die Winkelanteile der Wellenfunktionen. Die Radialteile der Wellenfunktionen im Übergangsmatrixelement können nun zusätzlich für mitunter erhebliche Intensitätsänderungen der Peaks im Photoelektronen-Spektrum sorgen und u.U. einen von der Symmetrie her erlaubten Peak 'verschwinden' lassen.

2.1.2. Umklapp-Prozesse, Dämpfung

Die Tangentialkomponente $\vec{k}_t$ des Wellenvektors beim Durchtritt des Elektrons durch die Oberfläche ist nach Gl. (2) nur modulo reziprokem Oberflächen-Gittervektor $\vec{G}_t$ bestimmt. Für die überwiegende Zahl der in Photoemissions-Spektren auftretenden Strukturen ist $\vec{G}_t = 0$. In den speziellen Fällen jedoch, in denen man Emission mit $\vec{G}_t \neq 0$ erhält, spricht man von einem sogenannten Oberflächen-Umklapp-Prozeß (bzw. 'secondary cone emission' (Mahan³⁰)), bei dem das emittierte Elektron einen Impulsübertrag von der Größe eines reziproken Oberflächen-Gittervektors erfährt. Dies hat insofern bei der Bestimmung der Volumen-Bandstruktur Konsequenzen, daß der optische Übergang für ein vom Detektor unter E , θ und ϕ nachgewiesenes Photoelektron an einer anderen Stelle im $\vec{k}$ -Raum stattgefunden hat als durch die Tangentialkomponente $\vec{k}_t$ des Wellenvektors im Vakuum festgelegt. Die über solche schon verschiedentlich beobachteten Umklapp-Prozesse^{39,40} erzeugten Strukturen haben Intensitäten in der Größenordnung von 5 bis 10 % derer mit $\vec{G}_t = 0$ (primary cone emission). Sie treten besonders in Erscheinung, wenn an der gleichen Stelle im Spektrum keine prominenten Beiträge von Übergängen mit $\vec{G}_t = 0$ vorliegen. Ansonsten sind die Möglichkeiten, durch entsprechende Behandlung der Oberfläche (z.B. durch Adsorbate) Umklapp-Übergänge von 'direkten' zu separieren, sehr limitiert.

Findet der optische Anregungsprozeß an einer Stelle im $\vec{k}$ -Raum statt, an der man bei einer vorgegebenen Photonenenergie in oder in die Nähe eines Gaps im Endband anregen würde, so muß auch die Dämpfung der Endzustands-Wellenfunktionen berücksichtigt werden²¹. Macht man einen Ansatz für gedämpfte Blochwellen durch Einführung eines Imaginärteils $\vec{\kappa}$ des Wellenvektors und nimmt für den zur Berechnung der Dispersion eingeführten Imaginärteil des gitterperiodischen Potentials nur die Fourier-Komponente mit $\vec{G} = 0$ *, so erhält man das in Fig. 3a gezeigte Bild⁴². Das Endband ist hierbei in Störungsrechnung 1. Ordnung mit einem gitterperiodischen Beitrag zum Realteil des Potentials (mit dem Fourierkoeffizienten $V_G = 3.75$ eV) und einem kleinen ortsunabhängigen aber schwach energieabhängigen Imaginärteil W des Potentials (mit $W = 1.2 + 0.1 \cdot \epsilon$, ϵ relativ zur Gap-Mitte) berechnet. Die Dämpfung führt dazu, daß auch innerhalb einer Bandlücke Endzustände vorhanden sind, in die eine optische Anregung erfolgen kann. Die Intensität

*Man spricht in diesem Falle vom sogenannten 'optischen Potential' (in Fig. 3 mit W bezeichnet). Dessen Größenordnung hängt direkt mit der mittleren freien Weglänge der Elektronen zusammen, die bei den hier verwendeten Photonenenergien zwischen 10 und 20 eV etwa 10 Å beträgt⁴¹.

solcher Übergänge nimmt nach der Gap-Mitte hin jedoch deutlich ab²¹. Das 'Ausschmieren' der Bandlücke führt nun dazu, daß die experimentelle Bestimmung der Energien - nämlich Ober- und Unterkante der Bandlücke - und Wellenvektoren dieser 'kritischen Punkte' an Präzision verliert. Auf diese Problematik wird bei der Diskussion der Symmetrie-Methode

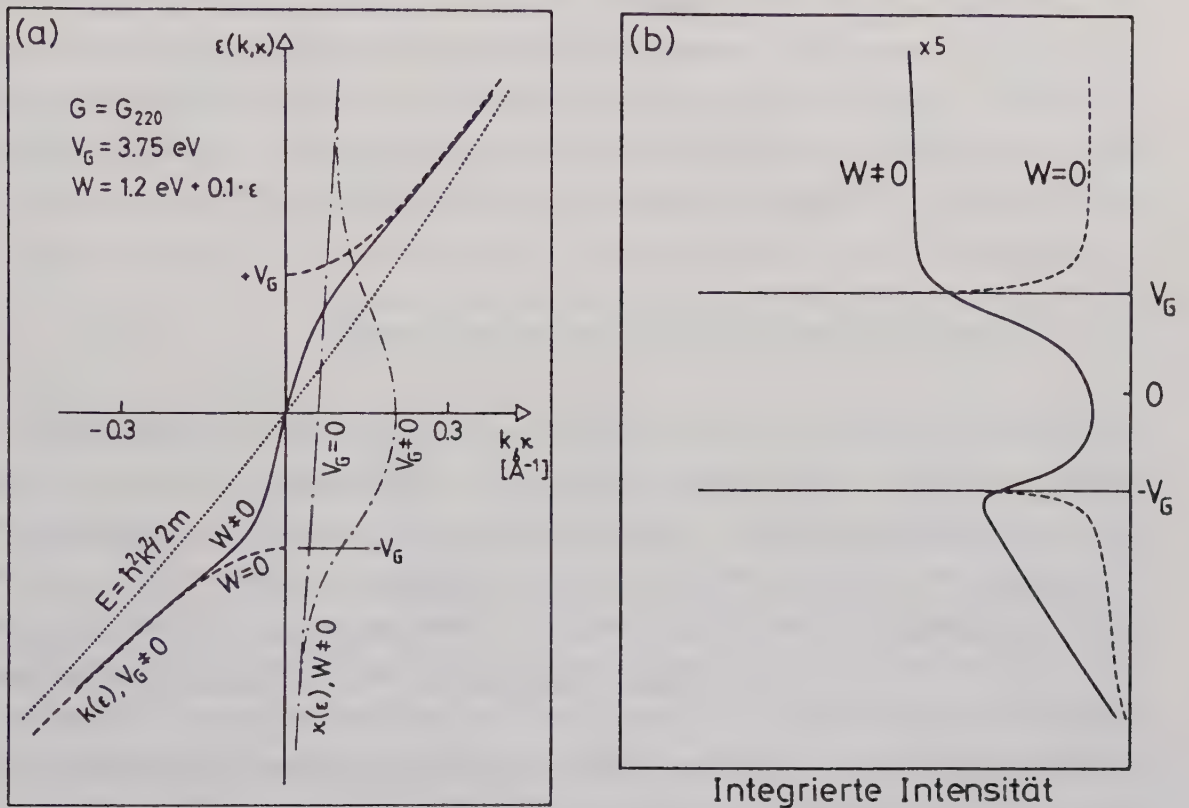


Fig. 3a: Endband eines nahezu freien Elektrons mit Dämpfung am Rand einer Brillouinzone. Die gepunktete Kurve ist die Freie-Elektronen-Parabel, gestrichelt der Endbandverlauf mit Gitterpotential aber ohne Dämpfung, durchgezogen mit zusätzlicher Dämpfung, jeweils für den Realteil des Wellenvektors. Die Konturen für den Imaginärteil des Wellenvektors sind strichpunktiert. W ist das optische Potential, ϵ ist die Energie relativ zur Mitte der Bandlücke. Die Hybridisierung und Orthogonalisierung mit den 3d-Zuständen ist nicht berücksichtigt.

Fig. 3b: Verlauf der integrierten Intensität eines Peaks als Funktion der Photonenenergie im Falle senkrechter Emission außerhalb und innerhalb der Bandlücke, jeweils ohne und mit Dämpfung. Das Übergangsmatrixelement ist hier als konstant angenommen.

(Kap. 2.2.3) näher eingegangen.

In der gemessenen Intensität ist die Zahl der beitragenden Zustände enthalten. Diese ist bestimmt durch das Volumen, welches durch die endliche Winkelauflösung und den (der Energieauflösung entsprechenden) Bereich zwischen zwei benachbarten Differenzenergie-

flächen festgelegt ist. Trägt man für den Fall eines parabolischen Anfangsbandes und eines NFE-Endbandes (= nearly free electron) die über ein solches Volumenelement integrierte Intensität eines Peaks als Funktion der Photonenenergie für konstantes Übergangsmatrixelement auf, so erhält man im Bereich einer Bandlücke den in Fig. 3b dargestellten Verlauf⁴². Die im Falle verschwindender Dämpfung ($W = 0$) auftretenden scharfen Singularitäten an den Bandkanten werden durch Hinzunahme der Dämpfung drastisch abgeflacht, andererseits erhält man im letzteren Falle nennenswerte Beiträge auch innerhalb der Bandlücke, jedoch mit deutlich geringerem Gewicht. Die im Experiment an solchen Punkten bestimmten Intensitäten können jedoch von dem in Fig. 3b skizzierten Verlauf – beispielsweise infolge der Änderung des Übergangsmatrixelements – mitunter drastisch abweichen.

2.2. Methoden zur experimentellen Bandstrukturbestimmung

Wie eingangs erwähnt, ist die Schwierigkeit bei der experimentellen $E(\vec{k})$ -Bestimmung die unbekannte Änderung der Normalkomponente des Wellenvektors beim Durchtritt des Elektrons durch die Oberfläche, was einer Brechung mit unbekanntem Brechungswinkel gleichkommt. Im folgenden werden nun einzelne Verfahren kurz besprochen, die diese fehlende Information entweder durch geeignete Näherungen bzw. Annahmen oder aber durch die Charakteristika des Verfahrens selbst umgehen und eine Bandstrukturbestimmung erlauben. Der Schwerpunkt in der Beschreibung liegt dabei auf den Absolut-Bestimmungsmethoden (Kap. 2.2.3 bis 2.2.6), die an dieser Stelle erstmals diskutierte Energiekoinzidenz-Methode (Kap. 2.2.6) bildet die Grundlage dieser Arbeit.

2.2.1. Näherungsmethoden

Die direkteste Art, die Dispersion der Anfangsbänder zu bestimmen, ist eine vernünftige Annahme über die Dispersion der Endbänder zu machen. Die einfachste Annahme^{43, 44, 9}, auf die auch heute noch vielerorts zurückgegriffen wird, ist die eines Freien-Elektronen-Bandes mit einem konstanten inneren Potential V_0

$$E_{\text{kin}} = E_f(k_f) = \hbar^2 k_f^2 / 2m - V_0 \quad (V_0 > 0) \quad (5)$$

(hier liegt der Energienullpunkt bei $E_{\text{kin}} = 0$). Durch Invertieren von (5) erhält man direkt

$$k_{i,n} = k_{f,n} = \hbar^{-1} \sqrt{2m(E_{kin} + V_0) - \hbar^2(k_t + G_t)^2}, \quad (6)$$

wobei n bzw. t wiederum für die Normal- bzw. die Tangentialkomponente des Wellenvektors stehen. Mit dieser Annahme über das Endband treten trotz der experimentellen Kenntnis der End- und Anfangsenergien mitunter erhebliche Fehler bei der Angabe des Wellenvektors auf, wenn der Endbandverlauf nicht mit dem 'wahren' übereinstimmt. Der zunächst noch unbekannte Wert für das innere Potential wird als Parameter bei der Anpassung des Experimentes an die Theorie behandelt, in Einzelfällen^{45,46} wird statt der Masse m des freien Elektrons sogar eine effektive Masse $m^* \neq m$ eingeführt. Andererseits kann V_0 auch aus Bandstrukturechnungen als Fußpunkt des s -Bandes⁴⁶ oder aus LEED-Experimenten^{47,48} entnommen werden. Die Tatsache, daß die Werte von V_0 für das gleiche Material drastisch schwanken (z.B. für Nickel um über 25 %), kennzeichnet die Ungenauigkeit dieses Verfahrens. Jennings und Thurgate⁴⁷ schreiben dem inneren Potential sogar eine Energieabhängigkeit zu. Der eigentliche Nachteil des Freien-Elektronen-Endbandes ist jedoch die Nichtberücksichtigung des Gitterpotentials und der dadurch hervorgerufenen Bandlücken an den Zonenrändern, was insbesondere für kleine Photonenenergien und Wellenvektoren auf diesen Zonenrändern manifeste Fehler hervorruft. Für wachsende Anregungsenergien tritt dieser Effekt mehr und mehr zurück, sodaß die Freie-Elektronen-Parabel für Photonenenergien > 30 eV eine vertretbare Annahme ist.

Im Bereich kleinerer Anregungsenergien werden die Experimente oft direkt an gerechnete Bandstrukturen angepaßt, womit die Genauigkeit einer $E(\vec{k})$ -Bestimmung von der Genauigkeit der Theorie abhängt. Dabei werden entweder Anfangs- oder Endbänder aus der Theorie übernommen und mit deren Hilfe die für die optischen Übergänge relevanten Wellenvektoren festgelegt.

So bestimmen Eastman et al.⁴⁵ durch die Annahme eines Anfangsbandes aus einer Bandstruktur-Rechnung, die durch die Anpassung bestimmter Parameter an Fermiflächen- und Photoemissionsdaten wiederum Experimenten angefügt ist, durch Variation der Photonenenergie die Dispersion der Endbänder und ziehen Schlüsse über die Lebensdauer der Endzustände. Obwohl diese Einteilchen-Bandstrukturen die Dispersion der Bänder in den meisten Fällen qualitativ richtig wiedergeben, zeigen konkrete Energieeigenwerte mitunter erhebliche Diskrepanzen verschiedener Theorien untereinander bzw. zum Experiment. Beispielsweise liegt bei Nickel das S_4 -Minoritätsspin-Band am X-Punkt in allen

Rechnungen^{49,50} oberhalb E_F , während die Experimente^{51,34} es als eindeutig besetzt ausweisen. Ähnliches gilt für die Größe der Austauschspaltung, bei denen die experimentell gefundenen Werte⁵² bis zu einem Faktor zwei kleiner sind als die aus berechneten Bandstrukturen. Diese Diskrepanz beruht auf Vielteilchen-Effekten⁵³, die in den Einteilchen-Bandstruktur-Rechnungen nicht berücksichtigt sind.

Häufiger als eine Übernahme der Anfangsbänder aus den Bandstruktur-Rechnungen erfolgt jedoch ein Zugrundelegen der berechneten Endzustände, um daraus die Dispersion der Anfangsbänder bestimmen zu können. Um wenigstens die Angabe der Endzustands-Energien nicht zu schlecht werden zu lassen, werden konkrete im Experiment gut bestimmbare Punkte, nämlich die sogenannten 'kritischen Punkte', bei denen Anfangs- und Endband gleiche Steigung besitzen, aus diesem entnommen und dazwischen 'interpoliert'⁵⁴. Spezielle und leicht zugängliche Endenergien 'kritischer Punkte' sind Ober- und Unterkante der durch das gitterperiodische Potential verursachten Bandlücken an den Brillouinzonen-Rändern. Deren experimentelle Bestimmung wird vornehmlich in Normalemission betrieben, wobei mit variierender Photonenenergie die Intensitätsänderungen beim Erreichen der Bandlücke ausgewertet werden (vgl. Fig. 3b). Die Probleme dieser halbempirischen Endbandbestimmung und das Verfahren bei nicht-senkrechter Emission wird in Kap. 2.2.3 näher erläutert.

In diesem Zusammenhang sollen noch zwei experimentelle Methoden der Photoelektronen-Spektroskopie erwähnt werden, die 'Constant Initial State Spectroscopy' (CIS) und die 'Constant Final State Spectroscopy' (CFS)⁵⁵. Bei der ersteren werden bei vorgegebener Energie des Anfangszustandes durch Variation der Photonenenergie die Endzustände spektroskopiert, im zweiten Fall werden bei fester Endenergie (der Analysator ist auf feste kinetische Energie eingestellt) ebenfalls durch Variation der Photonenenergie die Anfangszustände spektroskopiert. Auch in diesen Methoden ist letztlich jeweils eine der vorher erwähnten Annahmen enthalten.

Die oben diskutierten Methoden, die entweder die End- oder die Anfangsbänder einer Bandstruktur-Rechnung entnehmen müssen, versagen natürlich vollkommen in solchen Fällen, wo keine Rechnungen vorliegen. Dies ist aber gerade bei solchen Substanzen, die an der aktuellen Front der Forschung liegen, häufiger der Fall. Im Bereich der Hochtemperatur-Supraleiter und der Schwere-Fermionen-Systeme beispielsweise tauchen ständig neue Substanzen auf, deren Kristallstrukturen durch Röntgenbeugungs-Experimente bestimmt werden können, deren elektronische Eigenschaften in vielen Fällen jedoch weitgehend unbekannt sind. Gerade hier könnte ein Ansatzpunkt für die in den nächsten Kapiteln

diskutierte Absolutbestimmung von Energiebändern liegen.

2.2.2. Fermiflächen-Methoden

Eine sehr spezielle Form der $E(\vec{k})$ -Bestimmung ist die de Haas-van Alphen-Meßmethode, bei der über die Änderung des magnetischen Moments Fermiflächen bestimmt werden können, dies aber mit einer Präzision, die in der Photoelektronen-Spektroskopie nur schwer erreicht werden kann. Auf diese magnetische Meßmethode soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Ausgehend von einer präzisen Kenntnis der Fermifläche hat sich in der Photoelektronen-Spektroskopie eine Methode etabliert, die eine relativ genaue Bestimmung der Endbänder ohne Zuhilfenahme geeigneter Annahmen erlaubt. Voraussetzung ist ein Anfangsband, welches die Fermienergie E_F schneidet, wie dies beispielsweise die sp-Bänder von Kupfer oder Gold tun. Einzelne Punkte dieser Schnittlinie mit der Fermienergie werden nun bei festgehaltener Photonenenergie durch Variation des Polarwinkels θ bestimmt. Für diese $\theta = \theta_F$ ist mit $k_{F,t} = [2m(\hbar\omega - \Phi)/\hbar^2]^{1/2} \sin\theta_F$ die Tangentialkomponente des entsprechenden Wellenvektors bestimmt und mit der Kenntnis, daß $\vec{k} = \vec{k}_F$, auch der Wellenvektor absolut. Die Auftragung $\hbar\omega$ über $k_{F,t}$ liefert somit direkt die Endenergien an dieser Stelle des $\vec{k}$ -Raums. Für andere Anregungsenergien erhält man weitere absolut bestimmte Wellenvektoren auf der Fermifläche und die zugehörigen Endenergien. Dies wurde mit Erfolg an Gold und Kupfer durchgeführt^{56,45}. Weiterer Vorteil dieser Methode ist die Tatsache, daß der Anfangszustand keine Lebensdauerverbreiterung aufweist und man so direkt Aussagen über die Lebensdauer des Endzustands machen kann⁴⁵. Die Methode bleibt aber grundsätzlich auf die wenigen Punkte innerhalb der Brillouinzone beschränkt, in der die obigen Voraussetzungen gegeben sind. Zudem ist die Genauigkeit in der Bestimmung der Endzustände durch die experimentelle Festlegung der Polarwinkel θ_F für die 'Durchstoßpunkte' der ohnehin nicht sehr intensiven sp-Übergänge durch E_F limitiert.

2.2.3. Symmetrie-Methode

Diese erstmals von Dietz und Eastman²⁰ vorgeschlagene und an Cu erprobte Methode macht sich die starken Intensitätsänderungen im Photoelektronen-Spektrum zunutze, die beim Überschreiten von Brillouinzone-Rändern auftreten. Experimentell werden unter festem

Emissionswinkel θ Spektren mit in kleinen Anständen (≈ 1 eV oder kleiner) variiertener Photonenenergie aufgenommen. Dies setzt natürlich voraus, daß eine geeignete durchstimmbare Lichtquelle zur Verfügung steht, beispielsweise in Form einer Synchrotronstrahlungsquelle. Im Falle von senkrechter Emission längs einer Symmetrielinie des Kristalls können so die vorher erwähnten 'kritischen Punkte' auf den Brillouinzone-Rändern mit den zugehörigen Energien von Unter- und Oberkante der Bandlücke im Endband relativ genau bestimmt werden. Dietz und Himpsel²¹ haben auf diese Weise die Intensitätsvariation bei der Anregung in das $X_5'-X_1$ -Gap für senkrechte Emission von Cu(110) verfolgt und dabei festgestellt, daß sich zwar die Intensität des betrachteten Übergangs beim Erreichen des Gaps drastisch verkleinert, jedoch auch innerhalb des Gaps Zustände vorliegen, in die eine Anregung erfolgen kann. Der Grund hierfür ist die nicht zu vernachlässigende Dämpfung des Endzustandes, so wie sie in Kap. 2.1.2. diskutiert wurde. Die in Fig. 3b auf Seite 11 für $W \neq 0$ gezeigte Kurve entspricht genau dem von Dietz und Himpsel²¹ gemessenen Intensitätsverlauf von weit unterhalb der Bandlücke bis in deren Mitte hinein. Andererseits ist die Zahl der nachgewiesenen Photoelektronen auch proportional zum Übergangsmatrixelement und damit abhängig von den Symmetrien der Wellenfunktionen für Anfangs- und Endzustand. Der symmetrie-verbotene Übergang in das X_1 -Endband erklärt in diesem Falle den im Experiment beobachteten drastischen Intensitätsabfall oberhalb der Bandlücke.

Für Emission unter einem festen Winkel $\theta \neq 0$ ist das Verfahren ebenso geeignet, wenn bei Variation der Photonenenergie eine Begrenzungsfläche einer Brillouinzone erreicht und damit die Bragg-Bedingung erfüllt wird. Im Falle der von Dietz und Eastman²⁰ an Cu(111) durchgeführten Experimente wird in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene für $\theta = 30^\circ$ ($\parallel [\bar{1}12]$) zwischen $\hbar\omega = 14$ eV und 15 eV die Ebene $\vec{k} \cdot \vec{G}_{002} = G_{002}^2/2$, die der Begrenzung zwischen 2. und 3. Brillouinzone entspricht, durchlaufen. Aufgrund der Diskontinuitäten der Kurven $E_f(\vec{k}) = \text{const.}$, die den Bandlücken in $E(\vec{k})$ entsprechen, treten auch in der Serie der Photoemissions-Spektren solche 'Sprünge' auf, die einen Peak 'verschwinden' lassen, während bei einer etwas anderen Bindungsenergie offenbar ein 'neuer Peak' hinzukommt. Hat man auf diese Weise die Photonenenergie für den 'Durchstoßpunkt' durch die Begrenzungsfläche der Brillouinzone bestimmt, so hat man durch Projektion des experimentell bekannten $\vec{k}_t$ auf die Schnittlinie, die diese Fläche mit der Beobachtungsebene bildet, einen Punkt im $\vec{k}$ -Raum mit der dazugehörigen Endenergie absolut bestimmt. Führt man dieses Verfahren für andere Emissionswinkel θ durch, so erhält man weitere Punkte auf der Symmetrielinie.

Die Tatsache, daß man ausschließlich Punkte auf Symmetrielinien absolut bestimmen kann, ist eine wesentliche Einschränkung dieses Verfahrens. Die Genauigkeit dieses wie auch alle

nachfolgend beschriebenen die Symmetrieeigenschaften des Volumens ausnutzenden Verfahrens ist neben der Orientierungsgenauigkeit der Oberfläche in erster Linie durch die Genauigkeit in der Festlegung der Photonenenergie, bei der die Begrenzung der Brillouinzone erreicht wird, gegeben. Dies ist kaum besser als auf 0.5 eV zu machen, da man die hilfreiche Tatsache, daß man mit der Emission in Ober- und Unterkante der Bandlücke zwei Photonenenergien und damit zwei Punkte im $\vec{k}$ -Raum erhält, gerade durch die vorher diskutierte Dämpfung der Endzustände und der damit verbundenen 'Ausschmierung' des Gaps teilweise wieder verliert, zudem die Steigung des Endbandes mit Dämpfung gerade auf der Begrenzungsfläche der Brillouinzone sehr hoch ist und somit eine exakte Bestimmung der zugehörigen Photonenenergie erschwert wird. Da bei der Bestimmung der 'richtigen' Photonenenergie das Auftreten und Verschwinden von Peaks im Photoelektronen-Spektrum ausgewertet wird, können Änderungen von Übergangswahrscheinlichkeiten, die gerade an den Bragg-Ebenen oft sehr drastisch ausfallen, zu erheblichen Fehlern führen, beispielsweise dann, wenn der bei einer bestimmten Photonenenergie verschwindende Peak oberhalb der Bandlücke nicht oder nur noch sehr schwach wieder auftaucht. Trotz dieser Schwierigkeiten konnten Dietz und Himpsel mit den auf diese Weise absolut bestimmten $E(\vec{k})$ -Werten für Kupfer gute Übereinstimmung mit einer gerechneten Bandstruktur⁵⁷ erzielen.

Eine weitere Methode, $E(\vec{k})$ absolut zu bestimmen, ist die Appearance-Disappearance-Angle-Methode^{58,59}. Sie nutzt exakt den gleichen Effekt wie die oben beschriebene Symmetrie-Methode, nur wird hier bei fester Photonenenergie der Emissionswinkel variiert, um den Punkt auf der Begrenzungsfläche der Brillouinzone festzulegen. Die oben diskutierten Probleme gelten hier analog und sind Grund für die zum Teil deutlichen Diskrepanzen in den auf diese Weise bestimmten $E(\vec{k})$. Wegen der Analogie zur Symmetrie-Methode soll auf die Appearance-Disappearance-Angle-Methode nicht weiter eingegangen werden.

2.2.4. Triangulations-Methode

Der Grundgedanke dieser Methode findet sich schon in einer sehr frühen Arbeit von E. O. Kane¹⁸ wieder, in der auf Energiekoinzidenzen in Photoemissions-Spektren hingewiesen wird, bei denen gleiche Zustände durch Emission aus zwei Oberflächen verschiedener Orientierung spektroskopiert werden. Mit dieser Methode ist es prinzipiell möglich, auch Zustände abseits von hochsymmetrischen Linien und Ebenen absolut zu bestimmen, die veröffentlichten Experimente beschränken sich jedoch fast ausnahmslos wieder auf die $E(\vec{k})$ -Bestimmung auf den Symmetrieachsen. Die ersten Experimente dieser

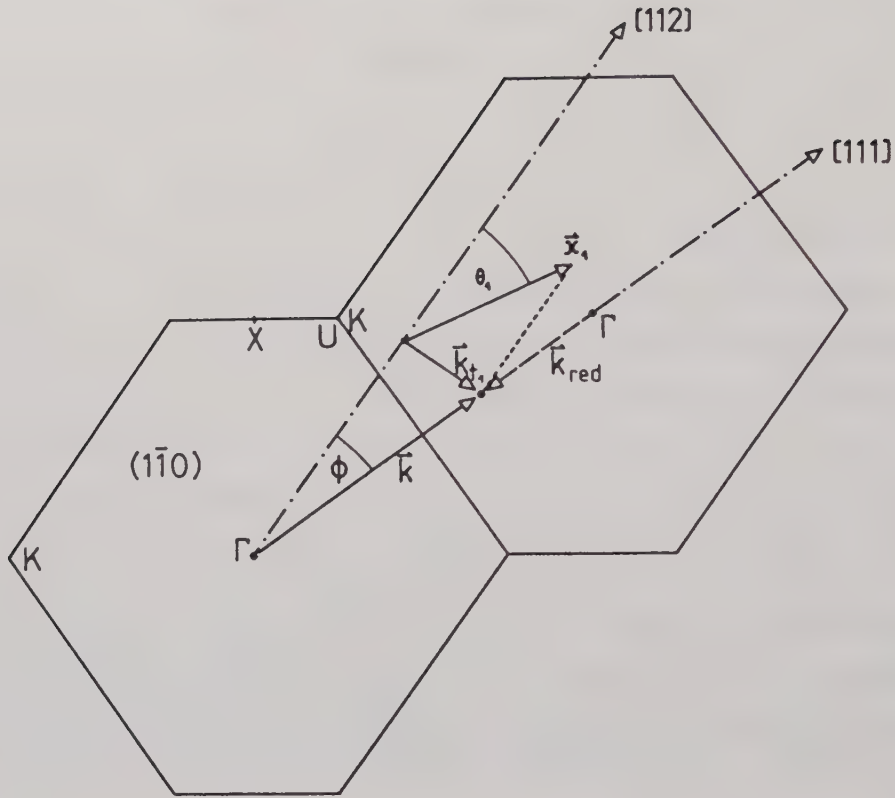


Fig. 4: Schematische Darstellung des Triangulationsverfahrens am Beispiel Au(111)/Au(112). Die Erklärung erfolgt im Text.

Art wurden von Heimann et al.¹⁹ an Gold durchgeführt. Fig. 4 macht das Meßverfahren an dem hier zitierten Beispiel deutlich. Die prinzipielle Schwierigkeit, daß die Normalkomponente $\vec{k}_n$ des Wellenvektors beim Durchtritt des Elektrons durch die Oberfläche nicht erhalten bleibt, wird durch Emission aus zwei Oberflächen, deren Normalen den Winkel ϕ miteinander einschließen und in der gleichen Detektionsebene (hier: $(1\bar{1}0)$) liegen, umgangen. Experimentell wird gemeinsam für beide Oberflächen bei jeweils fester Anregungsenergie in kleinen Stufen der Emissionswinkel variiert. Die auf die Spektren angewandte Energiekoinzidenz, d.h. gleiche energetische Lage der Peaks, liefert für jede der beiden Oberflächen einen Polarwinkel θ_ν , der wiederum mit der gemessenen kinetischen Energie $\hbar^2\kappa^2/2m$ des betrachteten Peaks die Tangentialkomponente $\vec{\kappa}_{t,\nu}$ des Wellenvektors bestimmt. Aufgrund der $\vec{k}_t$ -Erhaltung entsprechen diese beiden so erhaltenen Werte $\vec{\kappa}_{t,\nu} = \vec{k}_{t,\nu}$ jeweils einer Linie im $\vec{k}$ -Raum, die beiden Linien schneiden sich in einem Punkt mit dem Absolutwert $\vec{k}$. Wird wie im obigen Beispiel von einer der beiden Oberflächen (hier: (111)) nur die Normalemission ($\theta, \vec{k}_t = 0$) längs einer Symmetrielinie betrachtet, so liegt der absolut bestimmte Schnittpunkt natürlich wiederum auf dieser Linie.

Andere Anregungsenergien liefern dann andere Punkte auf dieser Achse. Die Einschränkung auf $E(\vec{k})$ längs Symmetrielinien ist jedoch nicht zwingend, es können vielmehr beliebige Punkte in der Detektionsebene absolut bestimmt werden.

Das vom Prinzip her einfache Verfahren, das zudem den Vorteil hat, mit Laborlichtquellen auszukommen, bringt jedoch in der konkreten Anwendbarkeit einige gravierende Probleme mit sich. Das Hauptproblem ist die Sicherstellung, daß es sich bei den betrachteten Peaks gleicher kinetischer Energie wirklich um den gleichen Übergang handelt und nicht eine zufällige Koinzidenz vorliegt. Ist der Winkel ϕ zwischen den beiden Oberflächen groß, so kann der gleiche optische Übergang bei den beiden verwendeten Geometrien zu drastischen Intensitätsunterschieden des betreffenden Peaks führen, insbesondere dann, wenn sich bezogen auf die jeweilige Emissionsrichtung die Polarisation des anregenden Lichtes ändert. Liegen an dem betrachteten Punkt im $\vec{k}$ -Raum unterschiedliche Anfangsbänder dicht beieinander oder überlappen sogar, so können solche Intensitätsunterschiede zu Fehlinterpretationen und damit zu einer falschen Bestimmung von $E_f(\vec{k})$ führen. Die Gefahr solcher Fehler wird für kleinere Zwischenwinkel reduziert. In diesem Falle erhöht sich jedoch der Fehler in $E_f(\vec{k})$ durch Ungenauigkeiten in der Festlegung der Winkel θ_p , für die Energiekoinzidenz vorliegt, insbesondere dann, wenn die Anfangsbänder an der betreffenden Stelle nur wenig Dispersion zeigen. In dem oben zitierten Beispiel¹⁹ der Emission an Au(111) und Au(112) weist das mit der Triangulations-Methode bestimmte Endband eine Energieverschiebung von 3.8 eV zu einer relativistischen Bandstrukturechnung⁶⁰ auf. Wie U. Gerhardt⁴² gezeigt hat, reduziert sich dieser Unterschied auf nur 0.4 eV durch einen lediglich um 2.5° anders festgelegten Winkel θ für die Energiekoinzidenz. Innerhalb dieses Unsicherheitsbereiches für θ ändert sich die Energielage des betrachteten Peaks nur marginal (10 - 20 meV). So können die durch die unvermeidlichen Orientierungsfehler der Probe verursachten Winkelfehler, insbesondere aber die systematischen Fehler in der Energielage, deren Ursache beispielsweise die durch die unterschiedliche Rauigkeit der beiden Oberflächen bedingten verschiedenen Austrittsarbeiten (bis zu einigen 100 meV) sind und die zu einer falschen Bestimmung der Energiekoinzidenz-Winkel führen, zu noch größeren Fehlern in $E_f(\vec{k})$ Anlaß geben als dies im oben diskutierten Beispiel der Fall ist. Trotz dieser Probleme, die eine $\vec{k}$ -Unsicherheit von $\pm 2-5\%$ ⁵⁹ bzw. sogar 15 %⁴² ergeben, sind mit dieser Methode einige $E(\vec{k})$ -Bestimmungen^{19, 59, 61} mit akzeptabler Genauigkeit durchgeführt worden.

2.2.5. Zero-Slope-Methode

Diese Methode, die einen Spezialfall der im nächsten Kapitel beschriebenen und auf E. O. Kane¹⁸ zurückgehenden Energiekoinzidenz-Methode darstellt, wurde erstmals von A. Baalmann^{22,62} benutzt und an Kupfer angewendet. Die Überlegung hierfür war ein Verfahren zu finden, das mit möglichst wenigen grundlegenden Voraussetzungen über die Probe eine Absolut- $E(\vec{k})$ -Bestimmung mit hoher Genauigkeit erlaubt. So wird neben den experimentell bestimmten kinetischen Energien ausschließlich die Kristallsymmetrie und die Erhaltung der Tangentialkomponente $\vec{k}_t$ des Wellenvektors bei der Elektronen-Emission verwendet.

Die Anwendung des Verfahrens verlangt eine Spiegelebene, die senkrecht zur Detektionsebene der Photoelektronen steht. Experimentell werden innerhalb dieser Detektionsebene für eine feste Photonenenergie $\hbar\omega$ Spektren unter verschiedenen Polarwinkeln θ_i aufgenommen. Fig. 5 zeigt das Prinzip der Methode am Beispiel des von A. Baalmann²² untersuchten Cu(111) mit der Detektionsebene $(1\bar{1}0)$. In dieser Arbeit werden auch weitere mögliche Konfigurationen zur Anwendung der Methode an Kristallen mit fcc- und bcc-Struktur angegeben.

Die auf der Detektionsebene (= Zeichenebene) senkrecht stehende Spiegelebene ist die (001)-Ebene, die Schnittlinie ist die $[110]$ -Achse (Σ -Achse). Die Elastizitätsbedingung bei der Absorption (1) legt für konstantes $\hbar\omega$ eine 'Fläche konstanter Differenzenergie' $E_{fi}(\vec{k}) = \hbar\omega$ ($= E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k})$) im $\vec{k}$ -Raum fest, deren Schnitt mit der Detektionsebene eine Linie bildet, der die Spitze des Vektors $\vec{k}$ folgt, wenn der Detektionswinkel θ variiert wird. Diese Schnittlinie nun ist per definitionem symmetrisch zur Spiegelebene, d.h. es gilt

$$E_{fi}(\vec{k}_1) = E_{fi}(\vec{k}_2), \quad (7)$$

wenn $\vec{k}_2$ durch Spiegelung an (001) aus $\vec{k}_1$ hervorgeht. Ist γ der Winkel zwischen $\vec{k}_1$ und der Schnittachse der Spiegelebene mit der Detektionsebene, so ist $E_{fi}(\gamma) = E_{fi}(-\gamma)$. Das gleiche gilt für Anfangs- und Endzustände, also $E_i(\gamma) = E_i(-\gamma)$ und $E_f(\gamma) = E_f(-\gamma)$. Ferner bedingt die Spiegelsymmetrie, daß die Funktionen $E_{fi}(\gamma)$ bzw. $E_{i,f}(\gamma)$ ein Extremum für $\gamma = 0$ besitzen (bei $\vec{k} = \vec{k}_0$), d.h.

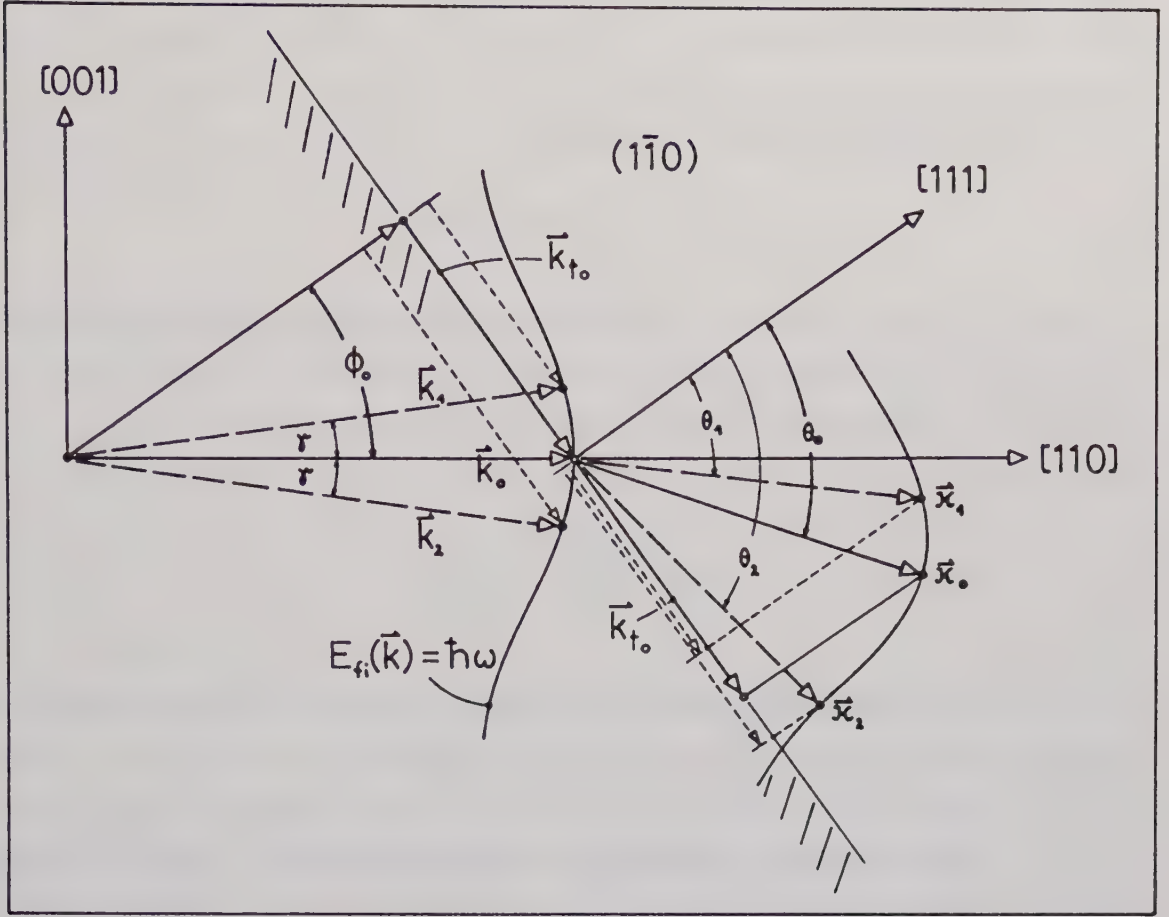


Fig. 5: Prinzip der Zero-Slope-Methode und der Energiekoinzidenz-Methode am Beispiel Cu(111) bzw. Ni(111). Mit $\vec{k}$ werden jeweils die Wellenvektoren im Kristall, mit $\vec{\kappa}$ die im Vakuum bezeichnet. Weitere Erklärungen finden sich im Text.

$$\left[\frac{dE_f(\gamma)}{d\gamma} \right]_{\gamma=0} = 0. \quad (8)$$

Mit der Elastizitätsbedingung $E_{kin} = E_f(\gamma) - V_0$ bei der Emission folgt aus

$$\left[\frac{dE_{kin}}{d\theta} \right]_{\theta_0} = \left[\frac{dE_f(\gamma)}{d\gamma} \right]_{\gamma=0} \cdot \frac{d\gamma}{d\theta} = 0, \quad (9)$$

daß auch die für einen Peak aufgetragene kinetische Energie $E_{kin} = E_{kin}(\theta)$ einen Extremwert bei $\theta = \theta_0$ besitzt, θ_0 ist der $\gamma = 0$ entsprechende Emissionswinkel, $\vec{\kappa}_0$ der dazugehörige Wellenvektor im Vakuum. Wegen der Brechung an der Oberfläche ist die Kurve $E_{kin}(\theta)$ im Vakuum nicht mehr symmetrisch zu θ_0 im Gegensatz zur Spiegelsymme-

trie von $E_f(\gamma)$ im Kristall. Gleichung (9) bildet die Grundlage der Zero-Slope-Methode und hat ihr auch den Namen gegeben.

Die $\vec{k}_t$ -Erhaltung liefert dann für das Extremum

$$k_{0,t} = k_0 \cdot \sin \phi_0 = \kappa_0 \cdot \sin \theta_0, \quad (10)$$

wobei ϕ_0 der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Schnittlinie von Spiegelebene und Detektionsebene ist (im Beispiel aus Fig. 5 beträgt der Winkel zwischen [111] und [110] 35.26°). Mit $E_{\text{kin}}(\theta_0) = E_{\text{kin}_0} = \hbar^2 \kappa_0^2 / 2m$ erhält man

$$k_0 = \sqrt{\frac{2mE_{\text{kin}_0}}{\hbar^2}} \cdot \frac{\sin \theta_0}{\sin \phi_0}. \quad (11)$$

Mit den aus dem Experiment bestimmten Werten θ_0 und E_{kin_0} hat man damit also einen Punkt k_0 auf der Schnittlinie absolut bestimmt und wegen

$$E_f(k_0) = V_0 + E_{\text{kin}_0} \quad ; \quad E_i(k_0) = E_f(k_0) - \hbar\omega \quad (12)$$

auch die dazugehörigen Energien von End- und Anfangszustand. Für andere Photonenenergien erhält man weitere $E_f(k_0)$ und $E_i(k_0)$ und damit die Dispersion längs der Schnittachse von Detektions- und Spiegelebene.

Mit dieser Methode hat A. Baalmann²² für Photonenenergien zwischen 13 eV und 65 eV an Cu(111) die Dispersion von Endband und Anfangsbändern längs der Σ -S-Achse bis weit über den X-Punkt hinaus bestimmt. Um die Genauigkeit in der Bestimmung des Extremumswinkels θ_0 im Vakuum und damit auch die von $\vec{k}_0$ zu erhöhen, zieht er zur Auswertung der Kurven $E_{\text{kin}}(\sin \theta)$ zu gleicher kinetischer Energie gehörende Winkel θ_1, θ_2 heran, die den Wellenvektoren $\vec{k}(\pm \gamma)$ im Kristall entsprechen, geht jedoch bei der Auswertung von der unkorrekten Annahme aus, daß $|\vec{k}(\gamma=0)| = |\vec{k}(\gamma \neq 0)|$. Die Genauigkeit in der Absolut-Bestimmung von $\vec{k}$ gibt er mit $\pm 0.5\%$ an und liegt damit weit vor den vorher diskutierten Methoden (außer de Haas-van Alphen). Auf diese Weise ist es ihm gelungen, den in Fig. 3 dargestellten charakteristischen Verlauf der gedämpften Endzustände im X_5' - X_1 -Gap genau auszumessen. Darüberhinaus konnte er durch die präzise

Bestimmung der Dispersion der Anfangszustände sogar bei dem relativ leichten Element Kupfer eindeutig Spin-Bahn-Effekte an den Überkreuzungspunkten von Bändern nachweisen. Der gravierende Nachteil der Zero-Slope-Methode ist ihre Beschränkung der $E(\vec{k})$ -Absolut-Bestimmung auf die hochsymmetrischen Achsen und damit auf einen sehr begrenzten Teil der Brillouinzone.

2.2.6. Die Energiekoinzidenz-Methode nach Kane

Die in dieser Arbeit erstmals vorgestellte Energiekoinzidenz-Methode zur Absolut- $E(\vec{k})$ -Bestimmung geht auf einen Vorschlag von E. O. Kane¹⁸ aus dem Jahre 1964 zurück. Zur Bestimmung des Wellenvektors $\vec{k}$, der an dem optischen Übergang $E_f(\vec{k}) = E_i(\vec{k}) + \hbar\omega$ beteiligt ist, werden ausschließlich die Symmetrien des Kristalls herangezogen. Dabei ist keine Einschränkung notwendig dergestalt, daß $\vec{k}$ auf einer Symmetrieachse (wie bei der Zero-Slope-Methode und der Symmetrie-Methode) oder in einer Spiegelebene liegen müßte. Vielmehr wird die 'Energiekoinzidenz' zweier Wellenvektoren $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ betrachtet, bei denen $\vec{k}$ durch eine Punktsymmetrie-Operation des Kristalls auf $\vec{k}'$ abgebildet wird (was in einer anderen Sprechweise bedeutet, daß $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ zum "Stern von $\vec{k}$ " gehören). Für diese Wellenvektoren $\vec{k}, \vec{k}' \in$ "Stern von $\vec{k}$ " gilt ganz allgemein die 'Energiekoinzidenz'

$$E_f(\vec{k}) = E_f(\vec{k}') . \quad (13)$$

Für eine spezielle Symmetrieoperation, nämlich die Spiegelung an der (001)-Ebene eines fcc-Kristalls, die den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen an Ni(111) zugrundeliegt, und den Wellenvektoren $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene, sieht die Geometrie wie in Fig. 5 auf Seite 21 dargestellt aus. Der Wellenvektor $\vec{k}_0$ auf der Symmetrieachse [110], die mit der Oberflächennormalen [111] den Winkel ϕ_0 einschließt, führt im Vakuum zu einem Wellenvektor $\vec{\kappa}_0$ unter dem Emissionswinkel θ_0 . Den beiden spiegelsymmetrisch zu $\vec{k}_0$ liegenden Wellenvektoren $\vec{k}_1$ und $\vec{k}_2$ unter den 'inneren Winkeln' $\phi_0 \pm \gamma$, die zum gleichen "Stern von $\vec{k}$ " gehören, entsprechen im Vakuum die Wellenvektoren $\vec{\kappa}_1$ und $\vec{\kappa}_2$ unter den Emissionswinkeln θ_1 und θ_2 , die jetzt allerdings wegen der unterschiedlichen Brechung an der Oberfläche **nicht** mehr symmetrisch zu $\vec{\kappa}_0$ liegen. Wegen der Energiekoinzidenz und der Elastizitätsbedingung bei der Emission gilt nun

$$|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2| = k \quad ; \quad |\vec{\kappa}_1| = |\vec{\kappa}_2| = \kappa . \quad (14)$$

Die $\vec{k}_\perp$ -Erhaltung liefert dann

$$\kappa \sin\theta_1 = k \sin(\phi_0 - \gamma) \quad ; \quad \kappa \sin\theta_2 = k \sin(\phi_0 + \gamma) \quad \text{bzw.} \quad (15)$$

$$\tan\gamma = \tan\phi_0 \cdot \frac{\sin\theta_2 - \sin\theta_1}{\sin\theta_2 + \sin\theta_1} \quad (16)$$

Aus der experimentell für einen ausgewählten Peak im Photoelektronen-Spektrum bestimmten Abhängigkeit $E_{\text{kin}}(\theta)$ bzw. $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ lassen sich die zur gleichen kinetischen Energie ($E_{\text{kin}} = \hbar^2 \kappa^2 / 2m = \text{const.}$) gehörenden Emissionswinkel θ_1 und θ_2 bestimmen und nach Gl. (16) der entsprechende Winkel γ im Kristall. Mit der $\vec{k}_\perp$ -Erhaltung (15) erhält man

$$k(\gamma) = \kappa \cdot \frac{\sin\theta_{1,2}}{\sin(\phi_0 \mp \gamma)} \quad (17)$$

und damit einen Punkt (genauer: zwei äquivalente Punkte) auf der Schnittlinie der Fläche $E_{\text{fi}}(\vec{k}) = \hbar\omega$ mit der Detektionsebene (hier: $(1\bar{1}0)$). Für andere Werte $E_{\text{kin}} = \text{const.}$ ergeben sich weitere Punkte auf dieser Schnittlinie, sodaß man durch volle Auswertung der Funktion $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ einen durch $\gamma_{\text{min,max}}$ begrenzten Ausschnitt dieser Schnittlinie absolut bestimmen kann. Mit den Elastizitätsbedingungen $E_{\text{f}}(\vec{k}) = V_0 + E_{\text{kin}}(\theta_{1,2})$ bei der Emission und $E_{\text{i}}(\vec{k}) = E_{\text{f}}(\vec{k}) - \hbar\omega$ bei der Absorption erhält man aus den experimentell bestimmten kinetischen Energien auch die den Wellenvektoren $\vec{k}$ auf der Schnittlinie zugehörigen Energien von End- und Anfangszustand. Führt man dieses Verfahren für die mit anderen Anregungsenergien gewonnenen Funktionen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ durch, so erhält man eine ganze Schar von Schnittlinien der Flächen $E_{\text{fi}}(\vec{k}) = \hbar\omega$ mit der Detektionsebene mit den zugehörigen Energieeigenwerten von End- und Anfangszustand.

Die auf diese Weise absolut bestimmten Schnittlinien sind definitionsgemäß spiegelsymmetrisch zur Schnittachse $[110]$ der Detektionsebene $(1\bar{1}0)$ mit der Spiegelebene (001) und besitzen auf dieser Achse einen Extremwert sowohl in $\vec{k} \parallel [110]$ als auch in $E_{\text{f}}(\vec{k})$ und $E_{\text{i}}(\vec{k})$. Die Bestimmung dieser Extremwerte kann auch durch die im vorigen Kapitel diskutierte Zero-Slope-Methode erfolgen, die somit als Spezialfall in der Energiekoinzidenz-Methode enthalten ist.

Die Genauigkeit in der Absolutbestimmung der Wellenvektoren längs der Schnittlinie ist vergleichbar mit der bei der Zero-Slope-Methode. Sie ist allein abhängig von der Genauigkeit

in der Bestimmung der beiden, jeweils einer bestimmten kinetischen Energie entsprechenden, Emissionswinkel θ_1 und θ_2 , letztlich also von der Güte der Funktion $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$. Mit Hilfe eines dafür entwickelten iterativen Verfahrens ist es möglich, die nicht analytisch berechenbare Funktion $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ und die daraus absolut bestimmten Wellenvektoren $\vec{k}$ längs der o.a. Schnittlinie optimal den diskreten experimentellen Werten in $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ anzupassen und so den Fehler in der Festlegung der θ_i zu reduzieren. Das iterative Verfahren wird bei der Auswertung der Meßergebnisse in Kap. 5 näher erläutert. Aus den eben genannten Gründen ist die Energiekoinzidenz-Methode in Kombination mit der Iteration allen vorher diskutierten Methoden zur Absolut- $E(\vec{k})$ -Bestimmung überlegen, gegenüber der ebenfalls sehr präzisen Zero-Slope-Methode liegt der eindeutige Vorteil in der Möglichkeit, eine Absolutbestimmung auch abseits hochsymmetrischer Achsen durchführen zu können. Die Fehlerursachen in der Bestimmung des Wellenvektors nach der Energiekoinzidenz-Methode reduzieren sich somit auf solche, die allen Photoemissions-Experimenten gemeinsam sind, nämlich Orientierungsfehler der Probe, Streumagnetfelder und nicht zuletzt die Festlegung der kinetischen Energien der in den Spektren auftretenden Peaks.

Wie oben erwähnt liefert die kinetische Energie über $E_f(\vec{k}) = V_0 + E_{\text{kin}}(\vec{k})$ und $E_i(\vec{k}) = E_f(\vec{k}) - \hbar\omega$ für jeden der absolut bestimmten Wellenvektoren $\vec{k}$ auch die zugehörigen End- und Anfangsenergien. Deren absolute Genauigkeit hängt an der des inneren Potentials V_0 bzw., da der Energienullpunkt meist an die Fermienergie E_F gelegt wird, an der Größe der Austrittsarbeit $\Phi = V_0 - E_F$. Diese ist in der Regel für die niedrig-indizierten Oberflächen durch eine Vielzahl von Experimenten sehr genau bestimmt. Für die hier untersuchte Ni(111)-Oberfläche beträgt die Austrittsarbeit nach der von C. Maetz⁶³ angegebenen Tabelle 5.1 ± 0.1 eV. Da zudem in den hier diskutierten Photoemissions-Spektren die Lage der Fermienergie über die Linienformanalyse bestimmt wird, kann eine mögliche Austrittsarbeitsänderung beispielsweise durch Oberflächenkontamination im nachhinein wieder korrigiert werden.

Die dieser Arbeit zugrundeliegende Geometrie zur Anwendung der Energiekoinzidenz-Methode, nämlich die $(1\bar{1}0)$ -Spiegelebene als Detektionsebene und die Spiegelung an der dazu senkrechten (001)-Ebene als Punktsymmetrie-Operation, stellt einen Spezialfall der allgemeinen Energiekoinzidenz im "Stern von $\vec{k}$ " dar. So könnte beispielsweise unter Ausnutzung der gleichen Spiegelung an (001) auch mit Wellenvektoren $\vec{k}$ gearbeitet werden, die in einer zu $(1\bar{1}0)$ parallelen, jedoch um $\vec{k}_x$ versetzten, Ebene liegen. Des weiteren gibt Kane²³ selbst ein Beispiel an, wie die Energiekoinzidenzen im Falle der 4-zähligen Rotation um die [001]-Achse zu behandeln sind. Beide Fälle werden ausführlich in Ref. 42 diskutiert.

Allen möglichen Geometrien zur Anwendung der Energiekoinzidenz-Methode gemeinsam ist die Notwendigkeit, daß der dem Extremum entsprechende Vektor $\vec{k}_0$ einen von Null verschiedenen Winkel mit der Oberflächennormalen einschließen muß mit einer von der Photonenenergie abhängigen oberen Grenze, bei der Totalreflexion eintritt.

3. Experimenteller Aufbau

Die Durchführung der Experimente erfolgte am 'Berliner Elektronen-Speicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY)'⁶⁴, die Auflösungsmessungen an dem dort eingesetzten selbstentwickelten Elektronenanalysator wurden in der Meßkammer einer Photoemissions-Apparatur in Frankfurt durchgeführt.

3.1. Optisches System

Die bei den ursprünglich für die Teilchenphysik gebauten Elektronen-Synchrotrons abfallende relativistische Bremsstrahlung hat sich zunehmend als optimale Strahlungsquelle für optische Experimente an Festkörpern, Molekülen und Gasen erwiesen, sodaß in der Folgezeit eigens als Lichtquelle konzipierte sogenannte Elektronen-Speicherringe entstanden sind. Dies hat eine Fülle neuer Meßmethoden ins Leben gerufen, angefangen von der Fourier-Infrarot-Spektroskopie an Molekülen⁶⁵ über die spinaufgelöste Photoelektronen-Spektroskopie¹⁵ bis hin zur Strukturbestimmung von Adsorbaten mittels SEXAFS (Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure)¹⁷ im Röntgenbereich.

Der Berliner Elektronen-Speicherring⁶⁴, bei dem Elektronenpakete (bunches) mit einer Energie von 800 MeV auf einer Kreisbahn laufen, liefert Synchrotronstrahlung, die kontinuierlich den Bereich vom Infraroten bis zu den weichen Röntgenstrahlen abdeckt. Durch die verschiedenen Betriebsmoden des Rings wird die Synchrotronstrahlung neben dem intensiven Einsatz im Bereich der Grundlagenforschung auch industriell für die Röntgen-Lithografie und - bei minimalem Ringstrom - als Eichnormal von der PTB genutzt. Die wesentlichen Vorteile gegenüber der Strahlung von Laborlichtquellen sind

- Durchstimmbarkeit über einen weiten Spektralbereich
- hoher Photonenfluß (bis zu $4 \cdot 10^{12}$ /sec·mrad bei 600 mA Ringstrom)
- hoher Grad an linearer Polarisierung in der Ringebene
- Zeitauflösung und Berechenbarkeit

In Bezug auf die Photoelektronen-Spektroskopie im nahen UV ist die bei allen Wellenlängen verfügbare hohe Intensität von entscheidender Bedeutung, da sie die Meßzeiten so weit reduziert, daß selbst bei hoher optischer Auflösung des Monochromators und Proben mit

reaktiven Oberflächen innerhalb der Aufnahmezeit für ein Spektrum (5 bis 30 min gegenüber etwa 10 h mit guten Laborlichtquellen) keine Effekte durch Oberflächenkontamination zu erwarten sind. Der hohe Grad der Polarisierung in der Ringebene kann - wie in Kap. 2.1.1 diskutiert - zur Ausnutzung optischer Auswahlregeln eingesetzt werden.

Die Wellenlängenselektion erfolgte am 2m-Seya-Namioka-Monochromator (BESSY-Beamline 43.12)⁶⁶, der mit zwei geblazeten Gittern (610 l/mm und 1200 l/mm) den Bereich von 5 eV bis 36 eV abdeckt. Durch geeignete Wahl eines Toroid-Vorspiegels und zweier Zylinderspiegel vor dem Eintritts- bzw. hinter dem Austrittsspalt wird die Quelle stigmatisch und komafrei auf den Ort der Probe abgebildet. Da die Einfallswinkel auf die Spiegel in der Nähe des 'Pseudo-Brewster-Winkels' liegen, wird der Polarisationsgrad weiter erhöht, er liegt am Ort der Probe nahe bei 100 %⁶⁷. Für alle im nächsten Kapitel vorgestellten Experimente wurde ausschließlich das 610 l/mm-Gitter verwendet, mit dem man bei einer Spaltweite von 200 μm eine Auflösung zwischen 26 meV (bei $\hbar\omega=14$ eV) und 53 meV (bei 20 eV) erreicht. Mit dieser für Ein- und Austrittsspalt symmetrischen Einstellung von 200 μm erhält man einen Lichtfleck von etwa 0.3 x 0.3 mm² auf der Probe.

3.2. Vakuumsystem, Datenerfassung

Die Probe befindet sich in einem UHV-System bestehend aus Meß- und Präparationskammer⁶⁸, die durch ein Gate-Ventil gegeneinander abgesperrt werden können. Auf diese Weise kann das Vakuum in der Meßkammer während der Probenpräparation aufrecht erhalten werden. Nach einem Standard-Ausheizzyklus liegt der Basisdruck in der Meßkammer bei $4 \cdot 10^{-10}$ mbar, das Massenspektrum weist als Hauptanteile Wasserstoff und Kohlenmonoxid, jedoch wenig Wasser und keinen Sauerstoff auf. Zur Charakterisierung der Probenoberfläche befindet sich in der Meßkammer ein vg-Reverse-LEED-System. Der Tatsache, daß die Photoelektronen - insbesondere die mit kleiner kinetischer Energie - sehr empfindlich auf Magnetfelder reagieren, wird in zweifacher Weise Rechnung getragen. Zum einen wird die homogene Erdmagnetfeldkomponente von etwa 500 mG mittels einer Helmholtz-Spule kompensiert, zum anderen wird das verbleibende Restmagnetfeld und die vor allem von den Ionengetterpumpen verursachten Gradienten durch einen doppelten μ -Metall-Mantel um die Meßkammer auf Werte unter 5 - 8 mG am Ort der Probe reduziert⁶⁹. Die sehr kritischen in unmittelbarer Nähe der Probe befindlichen lokalen Felder durch schwach-magnetische Teile im Probenhalter werden effektiv durch die Behandlung mit einer Entmagnetisierungs-Drossel beseitigt.

Die Photoelektronen werden simultan in acht Kanälen eines im nächsten Kapitel näher vorgestellten Elektronen-Monochromators registriert. Dessen Ausgangssignale sind kurze negative Pulse, die zunächst parallel in einem Vorverstärker mit Univibrator⁷⁰ in $2\mu\text{s}$ -TTL-Signale umgeformt und dann über einen Pegelumsetzer einem Interface⁷¹ zugeführt werden, wo sie parallel in acht Zählern registriert werden. Vom Interface werden zudem die zum Betrieb des Analysators notwendigen Spannungen geliefert. Die Speicherung und Darstellung der Meßdaten sowie die gesamte Meßablaufsteuerung erfolgt über einen Viktor-Personal-computer, die Kommunikation mit dem Interface läuft über eine Standard-IEEE 488-Schnittstelle. Zur Vermeidung längerer Totzeiten ist die Datenübertragung zum Rechner von den Zählern entkoppelt. Während des Messens können bis zu vier Spektren auf dem Rechner-Bildschirm dargestellt und somit in Echtzeit kontrolliert werden.

3.3. Achtkanaliger Elektronenanalysator

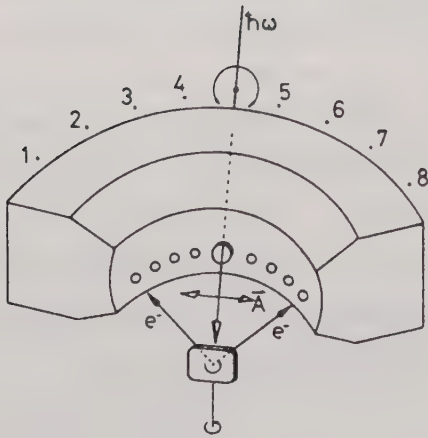
3.3.1. Konzept und Design

Das Ziel bei der Konstruktion und der Fertigung des Elektronenanalysators war einen Detektor zu schaffen, der folgende Eigenschaften aufweisen sollte, die in ihrer Gesamtheit von keinem auf dem Markt befindlichen System erfüllt werden können:

- gleichzeitige Detektion in mehreren Kanälen
- hohe Dynamik in jedem Kanal
- hohe Energie- und Winkelauflösung
- Verwendbarkeit auch für hohe Elektronenenergien
- kompakte Bauweise und kurze Elektronenlaufwege
- Drehbarkeit um die Achse des einfallenden Lichtes

Der so konzipierte Analysator vereinigt die Eigenschaften eines früher verwendeten hochauflösenden einkanaligen Detektors⁶³ und eines von Eastman et al.⁷² entwickelten 2-dimensionalen Ellipsoidspiegel-Analysators. Die gravierenden Nachteile des letzteren, nämlich die schwache Dynamik durch Verwendung eines Channelplate-Multipliers, die relativ schlechte Energieauflösung infolge des variierenden Einfallswinkels auf den Ellipsoidspiegel und dessen hohe Exzentrizität und die langen Elektronenlaufwege sollten durch Realisierung diskreter Detektionskanäle und konstantem Einfallswinkel auf dem Elektronenspiegel von vornherein vermieden werden. In Anlehnung an den einkanaligen Detektor

(a)



(b)

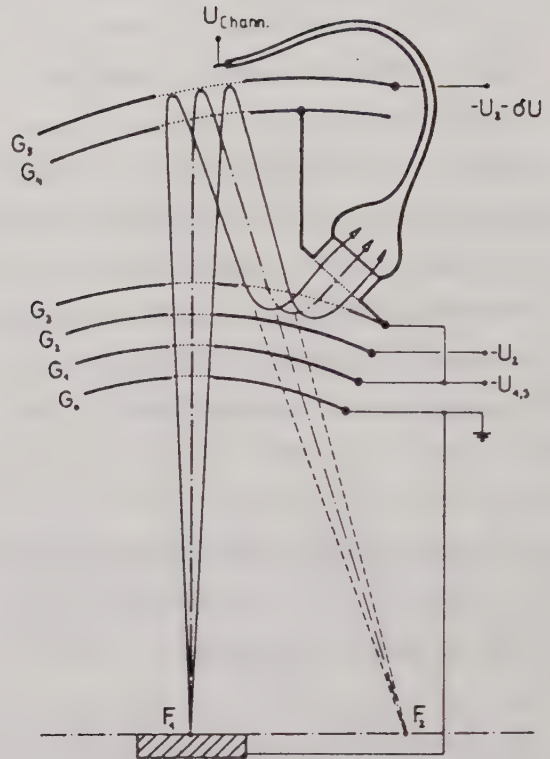


Fig. 6a: Skizze des Elektronen-Analysators mit den Eintrittsblenden der acht Detektionskanäle und dem 'Lichtschacht' in der Konfiguration für parallele Polarisierung des Lichtes, $\vec{A}$ ist das Vektorpotential. Die möglichen Rotationen des Analysators und der Probe sind angedeutet.

Fig. 6b: Schnitt durch einen der acht äquivalenten Detektionskanäle. Die Gitter G_0 bis G_3 sind sphärisch, G_4 und G_5 rotationselliptisch. Weitere Erläuterungen finden sich im Text.

werden wiederum zwei Kantenfilter, allerdings mit vertauschter Reihenfolge, verwendet. Fig. 6a zeigt eine vereinfachte Skizze des Analysators, Fig. 6b einen Schnitt durch einen der acht äquivalenten Detektionskanäle.

Der Analysator ist rotationssymmetrisch zu einer Achse, die bei senkrechter Inzidenz des Lichtes durch die Oberfläche der Probe läuft. Es werden diejenigen Elektronen detektiert, die in die Ebene senkrecht zu dieser Rotationsachse emittiert werden (Detektionsebene). Die acht Kanäle liegen symmetrisch zur Achse des Lichteinfalls unter den Polarwinkeln 22.5° , 37.5° , 52.5° und 67.5° . So hat man einerseits die Möglichkeit, innerhalb der Detektionsebene simultan auf acht Kanälen messen zu können, andererseits verhindert der relativ große Winkelabstand von 15° zwischen den Kanälen ein Übersprechen von Sekundärelektronen.

Die elektronenoptischen Elemente des Analysators sind je Kanal vier sphärische Gitter G_0 bis G_3 mit dem gemeinsamen Mittelpunkt F_1 und zwei konfokale Rotationsellipsoid-Gitter G_4 und G_5 mit den Brennpunkten F_1 und F_2 . Diese Gitter werden aus elektrolytisch hergestellten Cu-Netzen der Firma Buckbee-Mears gefertigt, sie weisen trotz einer Maschenweite von nur $76\text{ }\mu\text{m}$ eine hohe Transmission von etwa 80 % auf. Die Gitter werden über einem entsprechenden Werkstück geformt und über den Öffnungen der freitragenden Kugelschalen- bzw. Rotationsellipsoid-Segmente aus 0.3 mm Cu-Blech, die durch Ziehen über den gleichen Werkstücken ihre Form erhielten, festgepunktet. Das Herstellen der Netze und Bleche sowie das Aufpunkten der Netze ohne Veränderung ihrer Form wurde von U. Gerhardt mit äußerster Sorgfalt durchgeführt. Die dadurch erzielte Abbildungsqualität der Netze und die wegen der kleinen Maschenweite geringe Welligkeit des Potentials ermöglichen erst das Erreichen einer hohen Energieauflösung, so wie sie im nächsten Kapitel gezeigt wird.

Die von der Probe emittierten Elektronen laufen in einem feldfreien Raum bis zum Gitter G_0 und erfahren dann im Feld zwischen G_0 und G_1 eine Vorverzögerung. Das Potentialgefälle zwischen G_1 und G_2 bildet den Hochpaß des Analysators: es können nur diejenigen Elektronen G_2 passieren, deren Energie größer als die Sollenergie ist, alle anderen werden reflektiert. Die durchgelassenen Elektronen werden zwischen G_2 und G_3 nachbeschleunigt, sodaß sie an G_3 die gleiche Geschwindigkeit wie an G_1 besitzen. Sie fliegen dann durch den feldfreien Raum zwischen G_3 und G_4 in die Tiefpaßstrecke G_4/G_5 . Hier werden die Elektronen mit Energien kleiner oder gleich der Sollenergie zurückgespiegelt, die Elektronen mit höherer Energie fliegen durch das Gitter G_5 auf das dahinterliegende geerdete Kupfergehäuse. Die an G_5 angelegte Zusatzspannung δU entspricht genau dem einstellbaren Energiefenster des Elektronen-Monochromators. Die zurückgespiegelten monochromatisierten Elektronen werden zwischen G_3 und G_2 nochmals umgelenkt und gelangen in einen Kanal-Elektronenvervielfacher (Channeltron)⁷³, mit dem eine etwa 10^8 -fache Verstärkung der Elektronenpulse erreicht wird.

Die Verwendung von acht diskreten Kanal-Elektronenvervielfachern gewährleistet die oben erwähnte hohe Dynamik, da sich trotz des Vielkanalbetriebs mit einem hohen Datenfluß von bis zu 100 kHz pro Kanal arbeiten läßt und so auch die hohe Intensität der Synchrotronstrahlung voll nutzbar wird. Durch die zusätzliche Umlenkung der monochromatisierten Elektronen im Feld zwischen G_3 und G_2 kann die Exzentrizität des Rotationsellipsoid-Elektronenspiegels (der hier in guter Näherung durch einen Toroidspiegel realisiert wird) klein gehalten werden. Dies macht den durch die endliche Ausdehnung der Quelle bedingten und

mit der Exzentrizität stark zunehmenden Energiefehler des Elektronenspiegels vernachlässigbar klein. Zusätzlich liefert die Tatsache, daß alle die Blendenöffnung an G_0 passierenden Elektronen unter konstantem Einfallswinkel (8.8°) auf den Elektronen-Spiegel treffen, eine **konstante** Tiefpaß-Energiekante. Da hinter dem Gitter G_5 des Ellipsoid-Spiegels das geerdete Gehäuse liegt, ist zur Vermeidung eines zu großen Durchgriffs und dessen Einfluß auf die an dieser Stelle sehr langsamen Sollektronen statt eines einfachen rotationselliptischen Netzes ein Doppelnetz mit 0.2 mm Abstand montiert.

Von besonderer Wichtigkeit ist die durch die zusätzlichen Gitter G_1 und G_3 geschaffene Möglichkeit einer Vorverzögerung, erlaubt sie doch die Detektion höherenergetischer Photoelektronen (10 bis 100 eV) mit einer vergleichbar hohen Energieauflösung wie für kleinere kinetische Energien. Der Grund dafür ist die Tatsache, daß die höherenergetischen Elektronen schon zwischen G_0 und G_1 auf die sogenannte Durchlaß-Energie abgebremst werden, sodaß zum einen das Potentialgefälle im Hochpaß G_1/G_2 und damit der die Energieauflösung bestimmende Durchgriff an G_2 klein bleibt und zum anderen wegen der Nachbeschleunigung die nachzuweisenden Elektronen im Driftraum zwischen G_3 und G_4 wieder mit der Durchlaß-Energie fliegen und damit weniger anfällig gegen magnetische Streufelder sind. Die optimalen Durchlaß-Energien liegen zwischen 2 eV und 5 eV. Die Verfügbarkeit einer Vorverzögerung erlaubt letztlich auch die Verwendung des Analysators als Auger-Elektronen-Detektor.

Die insgesamt kompakte und geschlossene Bauweise sichert eine gute elektrostatische Abschirmung der Elektronen-Laufwege, das Gehäuse und das Gitter G_0 mit der davorsitzenden Blende sowie auch die Probe befinden sich auf Erdpotential (abgesehen von einer kleinen Zusatzspannung an der Probe zur Kompensation des Kontaktpotentials). Da der Abstand der Befestigungs- bzw. Isolationselemente der einzelnen Segmente von der Sollbahn der Elektronen groß ist gegen den Segmentabstand von 3 mm, können Randfeldeffekte vernachlässigt werden. Aus den gleichen Gründen ist der Lichteinlaß durch zwei konzentrische Rohre realisiert, wobei das geerdete innere das Segment G_0 mit dem Gehäuse verbindet, das äußere liegt auf dem Potential von G_1/G_3 . Nicht zuletzt wird durch den mit 60 mm relativ kurzen Laufweg der Elektronen von der Probe bis zum Spiegel der Einfluß magnetischer Streufelder vertretbar klein gehalten.

Der Analysator ist auf einem Rubin-Kugellager montiert und kann im Vakuum so um die Achse des einfallenden Lichtes gedreht werden, daß für senkrechte Inzidenz des Lichtes der Lichtvektor wahlweise parallel oder senkrecht zur Detektionsebene des Analysators steht (mit

diskreten 15°-Zwischenstellungen), durch entsprechende Kippung der Probe kann zudem mit s- und p-Polarisation gearbeitet werden. Auf diese Weise kann eine vollständige Nutzung optischer Auswahlregeln erfolgen.

Die entgeltliche Dimensionierung erfolgte nach zahlreichen von U. Gerhardt durchgeführten ray-tracing-Rechnungen zur Untersuchung der Einflüsse verschiedener Öffnungswinkel und endlicher Quellgröße auf die Laufwege der Elektronen und die zu erwartende Energieauflösung.

3.3.2. Auflösungsmessungen

Um ein Maß für die Genauigkeit der im nächsten Kapitel vorgestellten Messungen zu erhalten, ist die Kenntnis der Auflösung des Elektronen-Monochromators von entscheidender Bedeutung. Die Winkelauflösung ist durch den Radius der innersten Kugelschale G_0 von 34 mm und die davor sitzende Blende von 2.7 mm Durchmesser bestimmt und beträgt nominell ± 2.3 Grad, was einer effektiven Winkelauflösung (Halbwertsbreite der Winkelverteilung) von ± 1.8 Grad entspricht.

Die experimentelle Bestimmung der Energieauflösung des Analysators erfolgte in einer Ultrahochvakuum-Meßkammer, in der das Restmagnetfeld am Ort der Probe mittels dreier orthogonaler Helmholtzspulen-Paare sorgfältig wegkompensiert wurde. Da die von einer Probe emittierten Photoelektronen aufgrund ihrer Winkelanisotropie für einen solchen Test ungeeignet sind, wurde eine Haarnadel-Glühkathode aus einem 0.3mm-Tantaldraht gebaut, deren durch Stromfluß auf etwa 1100 K geheizte Spitze eine nahezu punktförmige Elektronenquelle mit zylindersymmetrischer Charakteristik darstellt. Sie wurde so gedreht, daß eine isotrope Emission in der Detektionsebene des Analysators vorlag. Zur Einstellung der Primärenergie der Elektronen befand sich vor der Haarnadel-Quelle eine auf positivem Potential liegende Lochblende, zur Vermeidung von Anisotropien durch das Magnetfeld des Drahtes wurde die Quelle mit 100 Hz getaktet und nur in den Heizpausen gemessen. Das Spektrum der Glühemissionsquelle zeichnet sich durch sehr gute Monochromasie mit einem steilen Anstieg bei $E_{kin}=0$ und einem durch kT bestimmten exponentiellen Abfall aus. Zudem kann eine hohe und über den Heizstrom leicht regelbare Intensität erzielt werden.

Vor der eigentlichen Bestimmung der Energieauflösung des Elektronen-Monochromators war zunächst die Untersuchung des Sekundärelektronen-Untergrundes vorrangig, da dieser bei

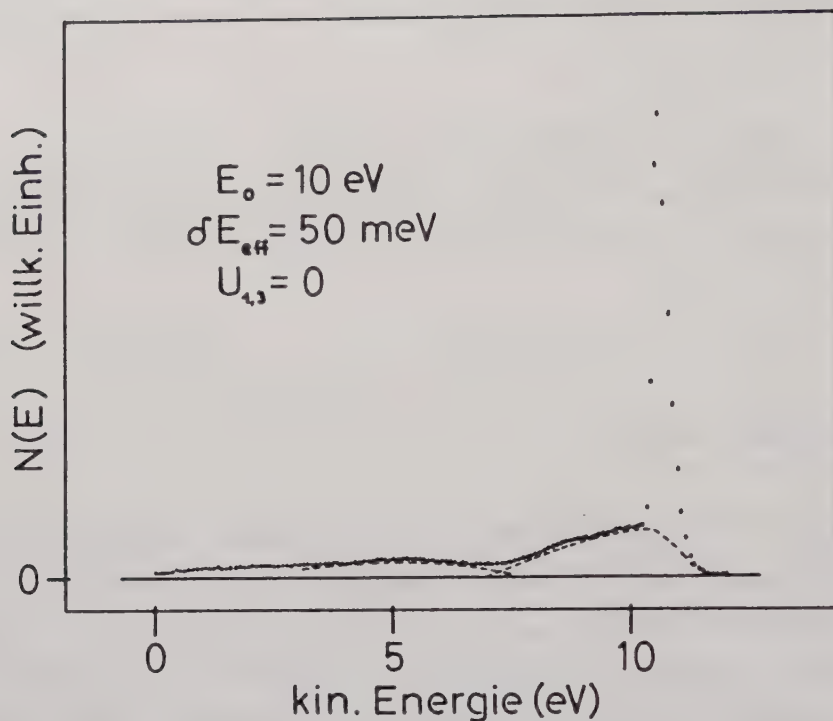


Fig. 7: Spektrum der Glühemissionsquelle, aufgenommen mit der Primärenergie $E_0=10$ eV und der effektiven Fensterenergie $\delta E=50$ meV (ohne Vorverzögerung). Neben dem 'elastischen' Peak erkennt man deutlich die Doppelstruktur des Sekundärelektronen-Untergrundes.

der entgültigen Festlegung der elektronenoptischen Elemente, insbesondere des Gitters G_5 des Elektronenspiegels, beachtet werden mußte. Fig. 7 zeigt ein mit der Primärenergie $E_0=10$ eV und der effektiven Fensterenergie $\delta E=50$ meV ohne Vorverzögerung ($U_{1,3}=0$) aufgenommenes Spektrum der Glühemissionsquelle. Die Festlegung des effektiven Fensters erfolgt durch schrittweise Verkleinerung der Fensterspannung δU solange bis der 'elastische' Peak verschwunden ist. Die Genauigkeit in der Bestimmung von $\delta E_{\text{eff}}=0$ liegt bei 10 meV. Die Aufnahme des Spektrums geschieht durch Variation der Hochpaßspannung U_2 mit einer vorgegebenen Schrittweite.

Neben dem elastischen Peak mit der steilen niederenergetischen Kante erkennt man deutlich, daß der Sekundärelektronen-Untergrund aus zwei Hauptanteilen besteht. Der niederenergetische Teil (bis etwa 7 eV) stammt von Sekundärelektronen, die an G_3 und G_4 erzeugt werden. Mit einer einfachen Abschätzung aus der Zustandsdichte freier Elektronen und unter Beachtung der Monochromatorwirkung des Umlenkpotentials G_3/G_2 läßt sich zeigen, daß dieser Untergrund flach mit einem schwachen Maximum bei etwa $E_0/2$ verläuft. Der

andere viel kritischere Beitrag zum Untergrund (zwischen 7.5 und 10 eV) stammt von elastisch und spiegelnd an G_5 reflektierten Elektronen (vergleichbar dem 00-Reflex bei LEED). Deren untere Grenze liegt bei $E_0 \cdot \cos^2 \phi_U = E_0 \cdot 0.75$, wobei $\phi_U = 30^\circ$ der Einfallswinkel auf die Umlenkstrecke G_3/G_2 ist.

Um die Einflüsse des Gitters G_5 auf diesen Untergrund zu studieren, wurde dieses in der Testphase in unterschiedlicher Weise realisiert. Fig. 8 zeigt vier in den Kanälen 1, 2, 4 und 7 aufgenommene Spektren der Glühemissionsquelle mit den gleichen Parametern wie in Fig. 7 ($E_0 = 10$ eV, $\delta E = 50$ meV, $U_{1,3} = 0$). Die Einstellung des gleichen effektiven Energiefensters δE erfordert einen für jeden Kanal unterschiedlichen Wert der Fensterspannung δU . Die Öffnung im Rotationsellipsoid G_5 ist in Kanal 1 und Kanal 2 mit einem Doppelnetz (mit 0.2 mm Abstand), in Kanal 4 mit einer Kupferplatte und in Kanal 7 mit einer in einer

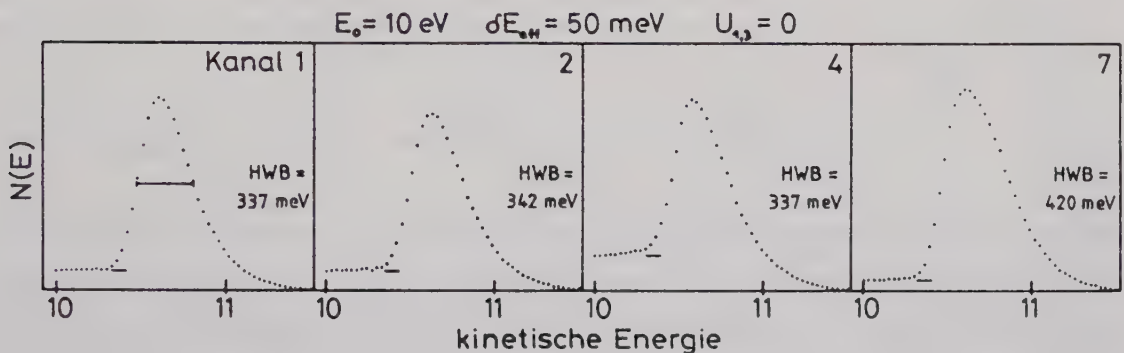


Fig. 8: Einfluß von G_5 auf Peak/Untergrund-Verhältnis und Halbwertsbreite. Kanal 1,2: Doppelnetz, Kanal 4: Kupferplatte, Kanal 7: berußte Kupferplatte.

Butangasflamme berußten Kupferplatte abgedeckt. Die Spektren sind zum Ausgleich der um maximal einen Faktor 2 differierenden Quantenausbeute der Channeltrons auf nahezu gleiche Höhe normiert.

Die Spektren der Kanäle 1 und 2 stimmen sowohl in der Halbwertsbreite als auch im Peak/Untergrund-Verhältnis ausgezeichnet überein, die Differenz der Fensterspannungen δU liegt mit 10 mV an der Meßgrenze. Dagegen weist das Spektrum von Kanal 4 einen deutlich höheren Untergrund auf, was auf die vermehrte elastische Reflexion von Elektronen an der Kupferplatte hindeutet. Die Fensterspannung weicht bezüglich der von Kanal 1 und 2 um etwa 50 mV ab. Besonders auffallend ist jedoch der relativ niedrige Untergrund bei Kanal 7, der mit der durch die Rauigkeit der Rußschicht verursachten Verminderung der

Reflexion des 00-Strahls erklärt werden kann. Trotz dieses offensichtlichen Vorteils eignet sich diese Spezifizierung von G_5 nicht, da die Berührung nicht gleichmäßig genug erfolgen kann und sich somit die Energieauflösung verschlechtert, was im Spektrum des Kanals 7 die deutlich größere Halbwertsbreite bewirkt. Zudem beträgt der Offset von δU bezüglich der Kanäle 1 und 2 nun mehr als 200 mV und es ist nicht möglich, diesen für alle acht Kanäle auf den gleichen Wert zu bringen. Die hier diskutierten Einflüsse des Gitters G_5 werden durch die Spektren mit 2.5 eV und 45 eV Primärenergie bestätigt. Infolge dieser Erkenntnisse ist der in Berlin zum Einsatz gekommene Elektronen-Analysator auf allen Kanälen mit einem Doppelnetz an G_5 ausgestattet.

Ein weiteres wichtiges Testkriterium ist der Einfluß der Vorverzögerung auf die Elektronen mit höherer Primärenergie. Fig. 9 zeigt zwei in Kanal 1 aufgenommene Spektren der Glühemissionsquelle mit einer eingestellten Primärenergie von 45 eV und einem effektiven

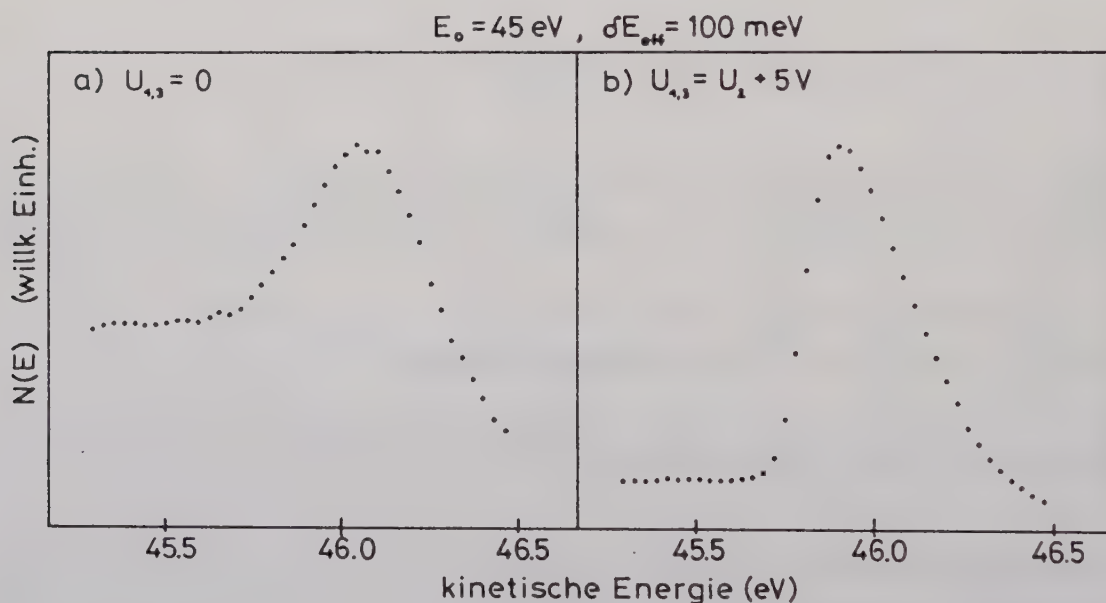


Fig. 9: Einfluß der Vorverzögerung auf Peak/Untergrund-Verhältnis und Hoch- bzw. Tiefpaßkante. Primärenergie $E_0 = 45 \text{ eV}$, effektives Energiefenster $\delta E = 100 \text{ meV}$.
a) ohne Vorverzögerung b) mit Vorverzögerung auf 5 eV.

Energiefenster des Analysators von 100 meV. Das Spektrum in Fig. 9a ist ohne Vorverzögerung aufgenommen, d.h. $U_{1,3} = 0$. Im Spektrum von Fig. 9b haben die Elektronen zwischen G_1 und G_2 eine Vorverzögerung auf 5 eV erfahren, was durch Anlegen von $U_{1,3} = U_2 + 5 \text{ V}$ erreicht wird, U_2 ist wie oben die variierte Spannung. Während der durch kT bestimmte Verlauf der hochenergetischen Kante des elastischen Peaks unter

Berücksichtigung der Energieverschiebung des Maximums in beiden Spektren sehr gut übereinstimmt, weisen sowohl das Peak/Untergrund-Verhältnis als auch die niederenergetische Kante des elastischen Peaks drastische Unterschiede auf. Während beim Spektrum mit Vorverzögerung das Peak/Untergrund-Verhältnis etwa 8 beträgt, reduziert sich dieser Wert ohne Vorverzögerung auf ein Viertel, was auf eine deutlich geringere Zahl an Sollelektronen zurückgeführt werden muß. Der Grund für diese drastische Reduktion der Sollelektronen bei fehlender Vorverzögerung liegt in dem erheblich höheren Durchgriff an G_2 und G_5 , der im Beispiel aus Fig. 9a durch eine Potentialdifferenz von 45 V zwischen G_1 und G_2 bzw. zwischen G_4 und G_5 verursacht wird, gegenüber lediglich 5 V, wenn mit entsprechender Vorverzögerung wie in Fig. 9b gearbeitet wird. Der höhere Durchgriff gibt den an G_2 und G_5 mit $E_{\text{kin}} \simeq 0$ laufenden Sollelektronen eine größere Winkelverteilung, sodaß effektiv weniger auf der Sollbahn in das Channeltron laufen. Die Argumentation für die drastische Aufweichung der Tiefpaßkante bei fehlender Vorverzögerung läuft analog: die durch den hohen Durchgriff an G_2 verursachten Änderungen der Tangentialimpulse sorgen dafür, daß die Elektronen mit einer größeren Winkelverteilung um den Sollwinkel $\alpha_0 = 8.8^\circ$ auf den Elektronenspiegel treffen. Wegen $E_{\text{Tiefpaß}} = e(U_4 - U_5) \cdot \cos^2 \alpha$ bedingt dies direkt die beobachtete Verbreiterung der Tiefpaßkante. Dagegen wirkt sich dieser Effekt wegen des Solleinfallswinkels (an G_2) = 0 praktisch nicht auf die Hochpaßkante aus.

Um nun auch quantitative Aussagen über die Energieauflösung des Elektronenanalysators machen zu können, wird dieser in der sogenannten 'Fenster-Scan'-Mode betrieben. Dazu wird bei festen Spannungen U_1 und U_2 die Fensterspannung δU in kleinen Schritten von positiven Werten über $\delta U = 0$ bis hin zu negativen Werten (Fenster offen) variiert. Befindet man sich auf einem konstanten Teil eines Spektrums, so müßte bei Vergrößerung des Fensters die Zahl der gezählten Elektronen oberhalb eines der (effektiven) Fensterspannung $\delta U_{\text{eff}} = 0$ entsprechenden Wertes linear anwachsen. Dies liefert eine Kurve, wie sie in Fig. 10 dargestellt ist. Bei dieser wie bei allen mit der Glühemissionsquelle durchgeführten Auflösungsmessungen ist die Spannung U_2 aus Intensitätsgründen so gewählt, daß man sich auf dem Maximum des elastischen Peaks befindet. Bei dessen Halbwertsbreite von etwa 350 meV verursacht die Intensitätsänderung in dem bei der Auswertung betrachteten kleinen Bereich um $\delta U_{\text{eff}} = 0$ keine Fehler in der Berechnung der Energieauflösung. Beschreibt man die beiden Kantenfilter des Elektronen-Monochromators jeweils durch eine Fermi-Dirac-Funktion mit der Breite γ , so ergibt die Transmission des Analysators als Produkt dieser beiden Funktionen für $\delta U_{\text{eff}} = 0$ eine Kurve mit der Halbwertsbreite $3.53 \cdot \gamma$. Wie von C. Maetz⁶³ diskutiert, läßt sich γ direkt aus der Steigung des linearen Teils der

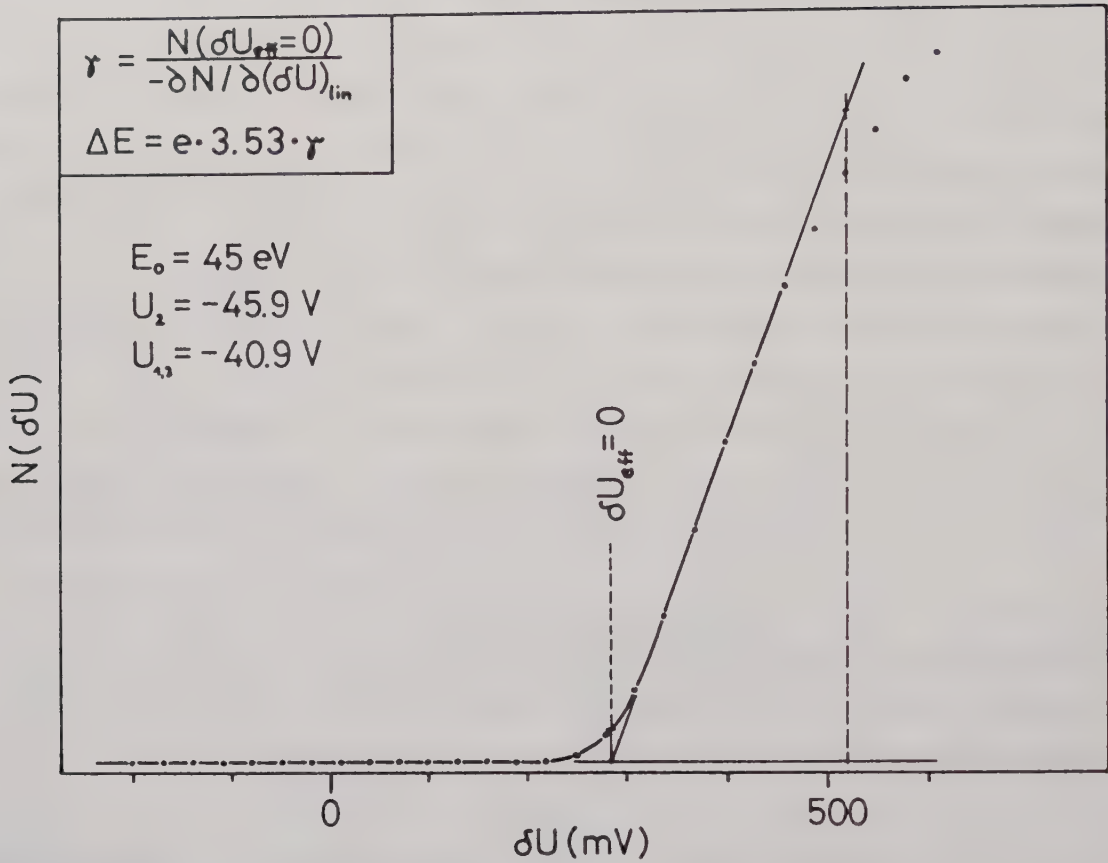


Fig. 10: 'Fenster-Scan' zur Bestimmung der Energieauflösung. Die Primärenergie beträgt 45 eV, die Durchlaßenergie 5 eV. Die Berechnung der Energieauflösung ΔE erfolgt nach den im Teilbild angegebenen Gleichungen, δU_{eff} ist die effektive Fensterspannung, δU die (an G_5) angelegte Fensterspannung.

obigen Kurve und dem Wert bei $\delta U_{\text{eff}} = 0$ bestimmen (die entsprechende Gleichung ist im Insert von Fig. 10 angegeben). Die in Fig. 10 mit der Primärenergie $E_0 = 45 \text{ eV}$ und einer Vorverzögerung auf die Durchlaßenergie von 5 eV ($U_{1,3} = U_2 + 5 \text{ V}$) durchgeführte Auflösungsmessung liefert ein γ von 12.2 meV und damit eine Energieauflösung ΔE (Halbwertsbreite der Durchlaßkurve) von 43 meV. Die Tabelle 1 gibt eine Auflistung der auf diese Weise für verschiedene Primärenergien und Vorverzögerungen bestimmten Auflösungen des Elektronen-Analysators jeweils mit Angabe der relativen Auflösung $\Delta E/E_0$; die angegebenen Werte ΔE sind Mittelwerte der jeweils für die Kanäle 1, 2, 4 und 7 bestimmten Halbwertsbreiten der Durchlaßkurve. Aus der Tabelle kann man sofort die drastische Abhängigkeit der Energieauflösung ΔE von der Primärenergie erkennen, sofern man ohne Vorverzögerung arbeitet. Sie wächst von 28 meV bei $E_0 = 2.5 \text{ eV}$ auf 180 meV bei $E_0 = 45 \text{ eV}$. Dies hängt direkt mit der oben diskutierten Änderung des Durchgriffs

E_0 [eV]	Vorverzögerung auf [eV]	ΔE [meV]	$\Delta E/E_0$ [‰]	δU_{offset} [mV]
45	-	180 ± 4	4	-1340 ± 44
45	5	44 ± 5	0.97	290 ± 10
45	2.5	25 ± 5	0.55	330 ± 10
45	0.5	15 ± 6	0.33	437 ± 29
10	-	67 ± 7	6.7	-280 ± 10
10	5	42 ± 3	4.2	-60 ± 15
2.5	-	28 ± 5	11.2	-60 ± 17

Tabelle 1: Energieauflösung ΔE und relative Energieauflösung $\Delta E/E_0$ für unterschiedliche Primärenergien E_0 und Vorverzögerungen; $\delta U_{\text{offset}} = \delta U_{\text{eff}} - \delta U$.

an G_2 und G_5 zusammen. Der wesentliche Punkt ist aber die enorme Reduktion von ΔE unter Ausnutzung der Vorverzögerung. Man erhält für die Primärenergie von 45 eV bei 5 eV Durchlaßenergie eine Auflösung von 44 meV, bei 2.5 eV ein ΔE von 25 meV und bei 0.5 eV Durchlaßenergie den phantastischen Wert von $\Delta E = 15$ meV, d.h. eine relative Auflösung von etwa 0.33 ‰. Diese Werte werden auch von den auf dem Markt erhältlichen hochauflösenden Halbkugel-Analysatoren nicht erreicht. Bei einer Durchlaßenergie von 0.5 eV wird jedoch bedingt durch den Einfluß des Restmagnetfeldes das Peak/Untergrund-Verhältnis deutlich schlechter, sodaß in den Photoemissions-Experimenten mit Durchlaßenergien zwischen 2.5 eV und 5 eV gearbeitet wird ohne die Auflösung wesentlich zu verschlechtern. Interessant ist auch, daß bei Ausnutzung der Vorverzögerung die Abhängigkeit der Energieauflösung von der Primärenergie nahezu verschwindet. So ist beispielsweise für eine Durchlaßenergie von 5 eV die Auflösung bei 10 eV und 45 eV Primärenergie fast gleich, was wiederum sehr plausibel ist, da in beiden Fällen an G_2 und G_5 der gleiche Durchgriff wirksam wird.

Die in Tab. 1 aufgeführten Werte δU_{offset} ($= \delta U_{\text{eff}} - \delta U$) erscheinen ungewöhnlich hoch verglichen mit den von C.Maetz⁶³ angegebenen Werten in der Größenordnung von 100 mV für den einkanaligen Elektronenanalysator. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, daß in der Testphase des achtkanaligen Analysators noch nicht dem Umstand Rechnung getragen

wurde, daß die Elektronen nicht senkrecht, sondern mit einem mittleren Winkel $\alpha_0 = 8.8^\circ$ auf den Elektronenspiegel G_5 treffen. Dies führt je nach kinetischer Energie zwischen G_4 und G_5 (also abhängig von Primärenergie E_0 und Durchlaßenergie) für $\delta U = 0$ zu unterschiedlichen Abständen des Parabelscheitelpunktes von G_5 und damit zu den obigen Verschiebungen von δU_{eff} . In den bei BESSY durchgeführten Experimenten ist der schiefe Einfallswinkel auf G_5 durch eine entsprechende Spannungsteilerschaltung im Interface berücksichtigt, sodaß die Werte δU_{offset} auf 10 bis 20 mV reduziert werden. Wichtiger als dieser Absolutwert ist jedoch die Schwankung von δU_{offset} über die acht Detektionskanäle, da im Gegensatz zu den Testmessungen, bei denen δU für jeden Kanal separat bestimmt und eingestellt wurde, die mit dem Interface gesteuerten Experimente mit einem einheitlichen δU für alle Kanäle betrieben werden. Die aus den Auflösungsmessungen erhaltenen ohnehin nicht sehr großen Werte (Tab. 1), die durch die unterschiedliche Realisation des Gitters G_5 zustande kommen (die deutlich abweichenden Werte von Kanal 7 mit der berußten Kupferplatte vor G_5 sind hierbei nicht berücksichtigt), werden durch die einheitliche Verwendung eines Doppelnetzes an G_5 in der entgültigen Ausführung des Analysators nochmals reduziert, sodaß die Energiefenster in den Experimenten nicht mehr als maximal 10 meV Abweichung zwischen den Kanälen aufweisen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der hier vorgestellte Elektronen-Analysator die an ihn gestellten Forderungen voll erfüllt, sodaß man mit ihm ein wirksames Instrument zur Hand hat, um hochauflösende Photoelektronen-Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung und Laborlichtquellen betreiben zu können.

3.4. Kristallpräparation, Vorbereitung der Messung

Die für die Experimente nach der Kaneschen Energiekoinzidenzmethode ausgewählte Probe ist ein Ni(111)-Kristall, der aus einem 5N-Einkristall der Firma Metals Research herausgeschnitten und dessen maximaler Orientierungsfehler der Oberfläche mittels Laue-Aufnahmen auf kleiner 0.7° bestimmt wurde. Die Dicke der Probe beträgt etwa 2 mm. Die für Photoemissions-Experimente ungewöhnlich große Oberfläche von 1.5×2.5 cm stellt sicher, daß sich unterhalb der Curie-Temperatur vernünftige Oberflächen-Abschlußdomänen bilden können und daß die magnetischen Streufelder am Rande der Probe keinen Einfluß auf die Photoelektronen haben. Das nach dem Herausschneiden der Probe erfolgte Tempern und das anschließende mechanische und elektrolytische Polieren ist in Ref. 63 ausführlich beschrieben.

Die Probe ist auf einem UHV-Manipulator montiert, der neben der üblichen xyz-Bewegung eine Rotation der Probe um eine durch die Oberfläche verlaufende Achse (= Manipulatorachse) und eine um die Oberflächen-Normale erlaubt. Die Manipulatorachse ist gleichzeitig die Rotations-Symmetrie-Achse des Elektronen-Analysators (siehe Fig. 6a auf Seite 30). Bei der Montage der Probe wurde sorgsam darauf geachtet, daß die Oberfläche genau parallel zu dieser Achse liegt. Eine Drehung um sie ist notwendig, wenn außer den acht zur Verfügung stehenden Detektionswinkeln weitere (Zwischen-)Winkel für das Experiment benötigt werden. So sind prinzipiell beliebige Emissionswinkel möglich ausgenommen solche, bei denen das von der Oberfläche der Probe reflektierte Licht in einen der Detektionskanäle fällt. Die Drehung um die Oberflächennormale der Probe ist erforderlich, wenn außer der in Fig. 6a dargestellten Konfiguration für parallele Polarisation des Lichtes mit senkrechter Polarisation gearbeitet werden soll. Dazu werden die Probe und der Analysator um 90° um die Oberflächennormale bzw. die Lichteinfallsachse gedreht. In dieser Konfiguration hat man allerdings keine Möglichkeit, neben den acht vorgegebenen Winkeln in der Emissionsebene weitere Winkel einzustellen.

Da die Photoemissions-Spektren im Vakuum-UV-Bereich sehr empfindlich auf Kontamination der Oberfläche reagieren, muß diese vor jedem Meßzyklus (d.h. 1- oder 2mal pro Tag) durch Argonionen-Beschuß im Vakuum gereinigt werden. Dies geschieht in einem Argonstrom von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die mit 0.5 kV beschleunigten Argonionen treffen die Oberfläche unter einem Winkel von etwa 45° , die Beschußdauer liegt je nach Bedeckungsgrad zwischen 45 und 90 min. Es hat sich gezeigt, daß das Heizen der Probe auf etwa 500° C während des Beschusses günstiger ist zum Ausheilen der durch das Ionenbombardement entstandenen Störungen der Oberfläche als das früher praktizierte Hochheizen nach einem Beschußzyklus an der ungeheizten Probe. Nach dem Abkühlen der Probe bis deutlich unterhalb der Curietemperatur (630 K) wird sie in einem Wechsellmagnetfeld mit abnehmender Feldstärke entmagnetisiert⁷⁰. Das Heizen der Probe während des Beschußzyklus bzw. während der Messung erfolgt mittels einer zwischen Probe und Manipulator-Drehteller befindlichen bifilar gewickelten Heizung, die Kontrolle der Temperatur über ein direkt an die Probe angepunktetes Ni-NiCr-Thermoelement. Im Meßbetrieb kann die Heizung zur Vermeidung von Einflüssen durch das Magnetfeld des Drahtes und durch die Erzeugung von thermischen Elektronen getaktet betrieben werden.

Die Einstellung der Probenoberfläche in den gemeinsamen Fokus der acht Detektionskanäle und die Einjustierung des Lichtflecks auf diesen Fokus ist eine entscheidende Voraussetzung zur Gewinnung zuverlässiger Photoemissions-Spektren. Nach der Justage des optischen

Monochromators in 0. und 1. Ordnung erfolgt die Feineinstellung des Lichtfokus auf den Fokus des Elektronen-Analysators durch dessen Lichteinfallrohr hindurch in 0. Ordnung über den Zylinderspiegel am Austrittsspalt. Es zeigt sich, daß nach optimaler Justage das optischen Systems auch der Fokus der 1. Ordnung an gleicher Stelle liegt. Die richtige Einstellung der Probenoberfläche auf diesen Fokus erfolgt optisch mittels eines verschiebbaren Fernrohrs durch Einstellung des bekannten Abstandes zwischen Probenoberfläche und einer Markierung am Analysator. Anschließend wird diese Einstellung anhand der Photoemissions-Spektren kontrolliert. Es läßt sich so eine Genauigkeit und Reproduzierbarkeit von deutlich unter 0.1 mm erreichen.

Die richtige Einstellung des 'Nullpunktes' der Rotation um die Manipulatorachse, die genau einer senkrechten Inzidenz des Lichtes entspricht, erfolgt in 0. Ordnung durch Justierung des von der Probe reflektierten Lichtes in die Mitte des Lichtschachtes. Die durch die Rotation um die Oberflächennormale einstellbare Übereinstimmung der ausgewählten Emissionsebene (hier: $(1\bar{1}0)$) mit der Detektionsebene des Analysators erfolgt zunächst wiederum mittels des Fernrohrs durch Anpeilen zweier in $[11\bar{2}]$ - und $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung, d.h. in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene, liegender Kerben an der Probe. Die Kontrolle dieser Einstellung erfolgt über die Koinzidenz der Photoemissions-Spektren aus Zuständen, die symmetrisch zu dieser Spiegelebene liegen. Auf diese Weise kann eine Genauigkeit von etwa 0.5 Grad erreicht werden.

4. Experimentelle Ergebnisse

Wie in Kap. 2.2.6 ausführlich diskutiert, handelt es sich bei der Energiekoinzidenz-Methode um eine Absolutmethode zur Bestimmung von Bandstrukturen an im Prinzip beliebigen Stellen im $\vec{k}$ -Raum. Die praktische Anwendung der Methode setzt jedoch voraus, daß sich der einem bestimmten optischen Übergang zuzuordnende Peak in der mit verschiedenen Emissionswinkeln θ_i aufgenommenen Serie von Photoemissions-Spektren gut identifizieren läßt. Hat man für diesen Peak mittels einer Linienformanalyse die Kontur $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ und aus dieser unter Ausnutzung einer geeigneten Kristallsymmetrie-Operation den Verlauf von Endband und Anfangsband absolut bestimmt, so stellt sich als abschließendes Problem die Zuordnung der Zustände zu den Symmetrien des Kristalls. An dieser Stelle kommen die in Kap. 2.1.1 diskutierten optischen Auswahlregeln zum Tragen. Bei bekannten Substanzen können dann auch Vergleiche mit gerechneten Bandstrukturen erfolgen.

Die präzise Bestimmung der Kontur $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ funktioniert besonders gut dann, wenn die Strukturen in den Photoemissions-Spektren scharf und intensiv sind und möglichst bei Variation des Emissionswinkels eine deutliche Dispersion zeigen. Dies ist für eine Vielzahl von Übergangsmetallen der Fall, insbesondere auch für das 3d-Metall Kupfer. Wie A. Baalmann²² gezeigt hat, erlaubt die Präzision der Bandstruktur-Bestimmung in diesem Fall sogar Aussagen über kleine Effekte wie die Spin-Bahn-Aufspaltung und die zugehörige Symmetrie-Klassifikation. Andererseits liegt gerade ein besonderer Reiz darin, die hier vorgestellte Energiekoinzidenz-Methode an 'schwierigen' Proben wie beispielsweise dem Nickel zu testen, zumal die Diskussionen um dessen magnetische Ordnung und ihr Temperaturverhalten nach wie vor im Gange sind. Die Schwierigkeiten haben ihre Ursache einerseits in der Tatsache, daß die Austauschwechselwirkung für eine Aufspaltung der ansonsten spin-entarteten Zustände sorgt, diese jedoch in den Spektren nicht immer auflösbar ist, zum anderen treten Lebensdauereffekte und mit diesen eine Verbreiterung der Peaks weitaus prominenter in Erscheinung als beim Kupfer.

In der Beschreibung eines komplizierten physikalischen Systems ist es oft sehr nützlich, wenn man Parallelen zu einem gleichartigen einfacheren System ziehen kann. Im Falle des hier untersuchten Nickel soll dies durch einen Vergleich der Photoemissions-Spektren mit denen von Kupfer erfolgen. Als Nachbarn im Periodensystem besitzen sie gleiche (fcc-)Kristallstruktur, auch die Gitterkonstanten sind mit 3.61 Å (Cu) zu 3.52 Å (Ni) nicht sehr verschieden. Demzufolge zeigen auch die Bandstrukturen beider Substanzen gute Überein-

stimmung, was ein Vergleich gerechneter Bandstrukturen^{49, 50, 57} direkt bestätigt. Lediglich zwei grundsätzliche Unterschiede müssen berücksichtigt werden: zum einen hat man bei Nickel wegen der Aufhebung der Spinentartung jeweils zwei Bänder im Abstand der Austauschspaltung ΔE (die für die Anfangsbänder je nach Charakter der beitragenden Wellenfunktionen zwischen 0.18 eV³⁴ und 0.31 eV⁶³ liegt), zum anderen liegt im Falle von Nickel mit der Elektronen-Konfiguration $3d^8 4s^2$ die Oberkante des d-Bandes direkt an der Fermienergie während im Falle von Kupfer mit der Konfiguration $3d^{10} 4s^1$ die Oberkante des d-Bandes etwa 2 eV unterhalb der Fermienergie verläuft und an der Fermienergie selbst nur Zustände mit sp-Charakter vorhanden sind. Da die hohe Zustandsdichte bei E_F wegen der daraus resultierenden kleineren Loch-Lebensdauer die Halbwertsbreiten der Peaks drastisch erhöht, sind im Falle von Nickel Strukturen von der Unterkante des d-Bandes im Spektrum kaum auszumachen, während die gleichen Zustände für Kupfer trotz der höheren Bindungsenergie für deutlich sichtbare Peaks im Photoemissions-Spektrum sorgen.

4.1. Vergleich der Spektren von Cu(111) und Ni(111)

Unter Berücksichtigung der oben diskutierten Unterschiede soll hier ein Vergleich der von E. Dietz⁴⁰ gemessenen Cu(111)-Spektren mit den dieser Arbeit zugrundeliegenden Ni(111)-Spektren erfolgen, und zwar für die Detektionsebene $a = (1\bar{1}0)$ und die beiden Polarisierungen $\vec{A} \parallel a$ und $\vec{A} \perp a$. Es sollten dabei solche Spektren miteinander verglichen werden, die in ihrer kinetischen Energie übereinstimmen, weil dann die angeregten Elektronen nahezu gleiche Brechung an der Oberfläche erfahren haben und unter gleichem Emissionswinkel detektiert wurden. Aus der Bedingung $\hbar\omega = E_{\text{kin}} + \Phi + E_B$ (Φ = Austrittsarbeit, E_B = Bindungsenergie; s. Fig. 1) und der Tatsache, daß die Kupfer-Zustände 2 eV - 2.2 eV größere Bindungsenergie besitzen als die Nickel-Zustände³⁴, folgt mit $\Phi(\text{Cu}(111)) = 4.7$ eV und $\Phi(\text{Ni}(111)) = 5.1$ eV sofort, daß die Anregungsenergie für Nickel um etwa 1.7 eV niedriger liegen müßte. Fig. 11a,b zeigt die mit der Anregungsenergie $\hbar\omega = 15$ eV in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene mit paralleler Polarisation aufgenommenen Ni(111)-Spektren jeweils für die Polarwinkel 30° und 60° mit $\vec{k}_t \parallel [11\bar{2}]$, Fig. 11c,d die entsprechenden mit 16.7 eV Anregungsenergie (Neon-Gasentladung) aufgenommenen Cu(111)-Spektren. Fig. 12a,b bzw. Fig. 12c,d zeigen die Ni(111)- bzw. Cu(111)-Spektren für $\vec{k}_t \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$. Die Nickel-Spektren sind - einheitlich für alle vier Emissionsrichtungen - so skaliert, daß die Strukturen in ihrer Energielage so gut wie möglich mit denen der Kupfer-Spektren übereinstimmen, die jeweiligen Skalen der kinetischen Energie sind angegeben. Der geringfügige Offset in der kinetischen Energie ist mit Abweichungen von den oben

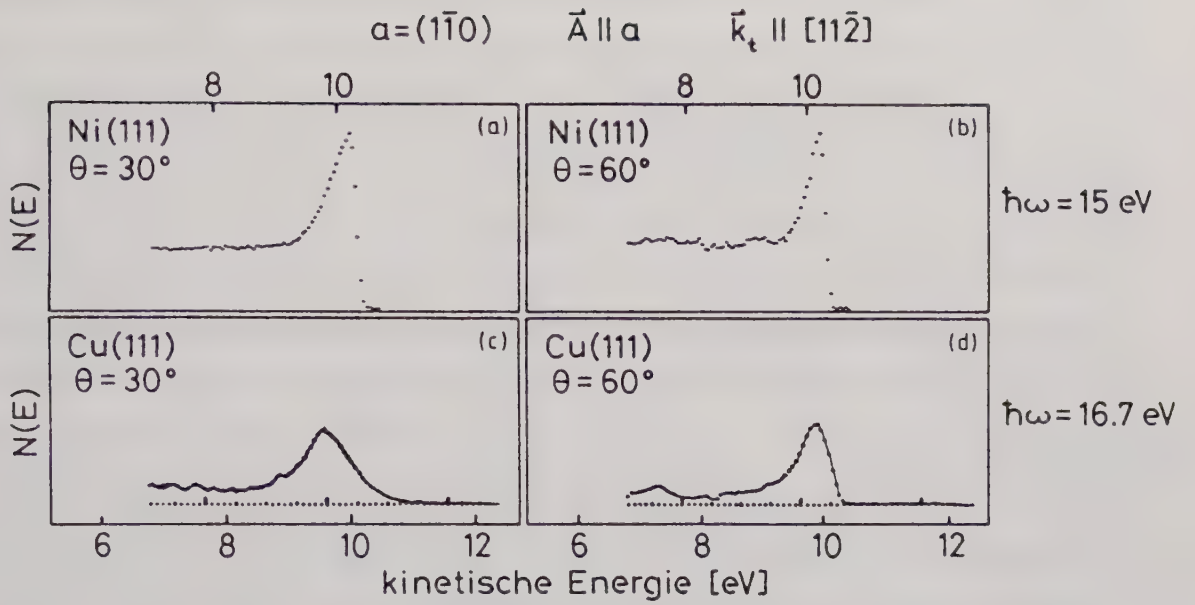


Fig. 11a,b: Ni(111)-Spektren mit paralleler Polarisation des Lichtes, $\hbar\omega = 15 \text{ eV}$, $\vec{k}_t \parallel [11\bar{2}]$, $\theta = 30^\circ$ bzw. 60° .

Fig. 11c,d: Cu(111)-Spektren unter gleicher Geometrie und Polarisation, $\hbar\omega = 16.7 \text{ eV}$.

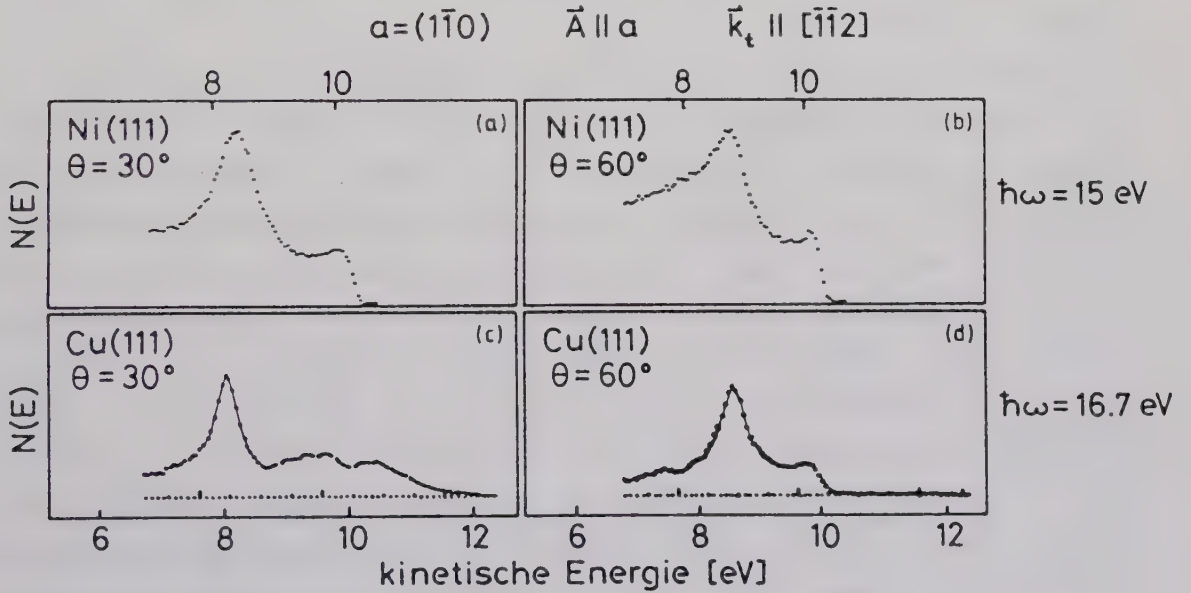


Fig. 12a,b: Ni(111)-Spektren mit paralleler Polarisation des Lichtes, $\hbar\omega = 15 \text{ eV}$, $\vec{k}_t \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$, $\theta = 30^\circ$ bzw. 60° .

Fig. 12c,d: Cu(111)-Spektren unter gleicher Geometrie und Polarisation, $\hbar\omega = 16.7 \text{ eV}$.

angegebenen Werten der Austrittsarbeit Φ (z.B. durch leichte Oberflächenkontamination) zu erklären. Es ist sofort zu erkennen, daß im Falle der Nickel-Spektren die Fermifunktion die scharfe hochenergetische Kante des Spektrums bildet und die von der Oberkante des d-Bandes herrührenden Peaks abschneidet. Dies erscheint besonders deutlich in den Spektren mit $\vec{k}_t || [11\bar{2}]$ (Fig. 11a,b). Dagegen erscheinen die gleichen Peaks in voller Breite in den Kupfer-Spektren, da hier die Fermienergie etwa 2 eV höher bei 12 eV kinetischer Energie liegt. Die in Fig. 12c sichtbare schwach ausgeprägte Struktur bei etwa 10.4 eV kinetischer Energie stammt von einem sp-Übergang. Ansonsten kann man eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Spektren beider Substanzen feststellen. Dies gilt sowohl für die Peaklagen als auch für die relativen Intensitäten der Peaks, kleine Unterschiede in den Bandstrukturen beider Substanzen machen sich allenfalls dadurch bemerkbar, daß nicht alle Peaks gleichermaßen exakt in ihrer Energielage übereinstimmen. Auffallend in den Spektren mit $\vec{k}_t || [\bar{1}\bar{1}2]$ ist, daß die Halbwertsbreiten der dominierenden Peaks für Kupfer und Nickel vergleichbar groß sind, obwohl die Theorie dem Nickel eine deutlich höhere intrinsische Linienbreite zuschreibt. Der Grund für diese Diskrepanz ist die Tatsache, daß die Kupfer-Spektren mit einer experimentellen polaren Winkelauflösung von $\pm 7.5^\circ$ (gegenüber lediglich $\pm 2.3^\circ$ im Falle der Nickel-Spektren) aufgenommen sind, die damit verbundene $\vec{k}$ -Unschärfe sorgt in diesem Fall für die drastische Energieverbreiterung.

Im Falle der senkrechten Polarisation bezüglich $(1\bar{1}0)$ ist ein direkter Vergleich der Kupfer- und Nickel-Spektren nicht möglich, da die Emissionswinkel für Kupfer 30° und 60° betragen, die für Nickel durch den achtkanaligen Analysator auf 22.5° , 37.5° , 52.5° und 67.5° festgelegt sind. Wenigstens zur Andeutung der richtigen Tendenzen soll eine Nebeneinanderstellung erfolgen, die Kupferspektren können - gerade in Anbetracht der schlechten Winkelauflösung - quasi als 'Mittelung' je zweier Nickel-Spektren angesehen werden. Fig. 13 und Fig. 14 zeigen für $\vec{k}_t || [11\bar{2}]$ bzw. $\vec{k}_t || [\bar{1}\bar{1}2]$ die mit 15 eV Photonenenergie erzeugten Nickel-Spektren und jeweils darunter die mit 16.7 eV aufgenommenen Kupfer-Spektren. Auch in diesem Falle bestätigt sich die Ähnlichkeit zwischen Nickel- und Kupfer-Spektren. Die prominenten Peaks aus Fig. 13a,b bzw. Fig. 13c,d finden sich in den entsprechenden Kupfer-Spektren (Fig. 13e bzw. Fig. 13f) wieder, zusätzlich ist bei Nickel für $\theta = 52.5^\circ$ und 67.5° die Austauschaufspaltung zu erkennen. Ebenso findet man auch für $\vec{k}_t || [\bar{1}\bar{1}2]$ die beiden Kupfer-Peaks aus Fig. 14e im entsprechenden Nickel-Spektrum für $\theta = 37.5^\circ$ (Fig. 14b) wieder, für $\theta = 22.5^\circ$ (Fig. 14a) ist der höherenergetische Peak durch die Fermifunktion abgeschnitten. Nicht zuletzt wird die Zwei-Peak-Struktur des Nickel-Spektrums aus Fig. 14d im entsprechenden Kupfer-Spektrum reproduziert.

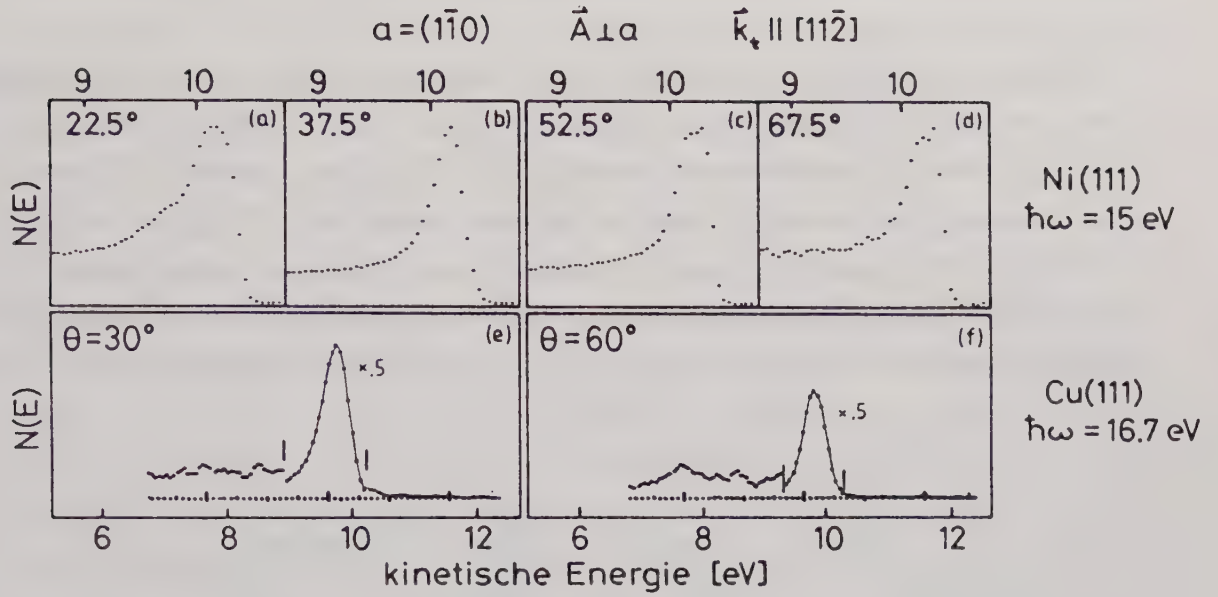


Fig. 13a-d: Ni(111)-Spektren mit senkrechter Polarisation des Lichtes, $\hbar\omega = 15 \text{ eV}$, $\vec{k}_t \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$, $\theta = 22.5^\circ, 37.5^\circ, 52.5^\circ$ und 67.5° .

Fig. 13e,f: Cu(111)-Spektren mit gleicher Polarisation, $\hbar\omega = 16.7 \text{ eV}$, $\theta = 30^\circ$ und 60° .

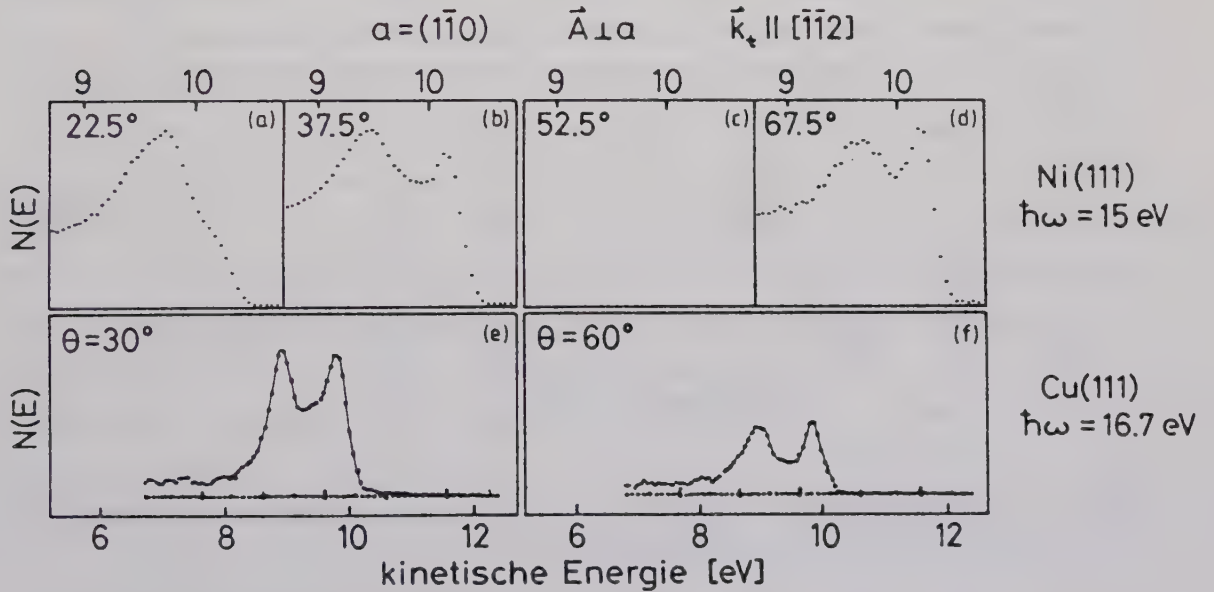


Fig. 14a-d: Ni(111)-Spektren mit senkrechter Polarisation des Lichtes, $\hbar\omega = 15 \text{ eV}$, $\vec{k}_t \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$, $\theta = 22.5^\circ, 37.5^\circ, 52.5^\circ$ und 67.5° .

Fig. 14e,f: Cu(111)-Spektren mit gleicher Polarisation, $\hbar\omega = 16.7 \text{ eV}$, $\theta = 30^\circ$ und 60° .

4.2. Spektren von Ni(111) für parallele Polarisation

Wie schon in Kap. 2.2.6. diskutiert, verlangt die Energiekoinzidenz-Methode die Ausnutzung einer Punktsymmetrie-Operation des Kristalls. Bei den hier vorgestellten Messungen an Ni(111) werden die Photoelektronen innerhalb der $(1\bar{1}0)$ -Ebene detektiert. In diesem Fall bietet sich als Punktsymmetrie-Operation die Spiegelung an der (001)-Ebene an, die die Detektionsebene längs der [110]-Achse schneidet. Die entscheidenden Zustände befinden sich demzufolge in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene in der weiteren Umgebung dieser Achse, insbesondere innerhalb der Detektionsebene nur auf einer Seite bezüglich der Oberflächennormalen [111],

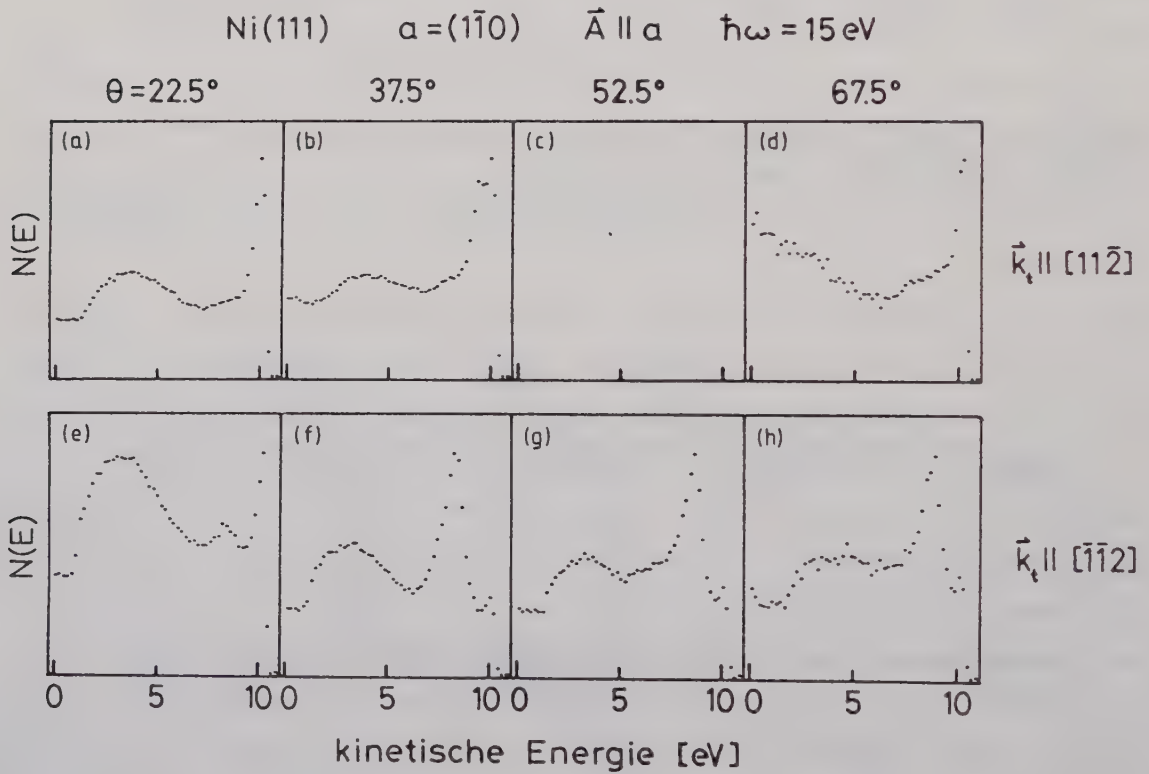


Fig. 15: Übersichtsspektrum von Ni(111) unter senkrechter Inzidenz und paralleler Polarisation des Lichtes bezüglich der Detektionsebene $(1\bar{1}0)$, $\hbar\omega = 15 \text{ eV}$.
a-d: $\vec{k}_t \parallel [112]$, e-h: $\vec{k}_t \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$.

nämlich auf der mit $\vec{k}_t \parallel [112]$. Fig. 15 zeigt ein Übersichtsspektrum (d.h. über den vollen Bereich der kinetischen Energie der Photoelektronen) von Ni(111), aufgenommen mit 15 eV Photonenenergie unter senkrechter Inzidenz und paralleler Polarisation bezüglich der

Detektionsebene ($1\bar{1}0$). Der Offset im Einsatz des Spektrums - in diesem Falle der Sekundärelektronen - am sogenannten 'threshold' ist bedingt durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten des Kristalls und des Analysators (Cu), die Bindungsenergien (also die Energien bezüglich E_F) werden jedoch richtig wiedergegeben. Werden allerdings, wie im vorliegenden Fall, direkt die kinetischen Energien benötigt, so muß eine Korrektur dieser Austrittsarbeitsdifferenz vorgenommen werden. Dies wird im Zuge der Auswertung in Kap. 5.3 durchgeführt und erläutert. Da Kanal 2 wegen eines fehlenden Kontaktes in der Signalübertragungsleitung nicht zum Aufzeichnen eines Spektrums zur Verfügung stand, wurde auf ihm der zur Normierung der Intensitäten notwendige und am Zylinderspiegel hinter dem Monochromator abgegriffene Monitorstrom registriert. In den drei gezeigten Spektren mit $\vec{k}_t \parallel [11\bar{2}]$ (Fig. 15a-d) ist neben dem intensiven Peak (bzw. den beiden intensiven Peaks für $\theta = 37.5^\circ$) nahe der Fermienergie eine weitere deutliche Struktur bei etwa 8 eV kinetischer Energie zu sehen. Diese ist in den in Fig. 16 (a-f) dargestellten Spektren wegen des kleineren und gespreizten Ausschnitts in der kinetischen Energie zum Teil nur andeutungsweise zu sehen, liefert jedoch über die Linienformanalyse eine hinreichend genaue Bestimmung der Energielage und wird deshalb zum Teil in die Energiekoinzidenz-Methode einbezogen.

In Fig. 16 (a-f) werden die als Ausgangspunkt für die Anwendung der Energiekoinzidenz-Methode ausgewählten Photoemissions-Spektren von Ni(111) dargestellt. Die Detektionsebene ist die ($1\bar{1}0$)-Ebene, die Polarisation des Lichtes ist **parallel** zu dieser Ebene. Die Photonenenergien betragen 14 eV, 15 eV, 15.5 eV, 16 eV, 17 eV und 18 eV. Für diese Darstellungen sind nur die relevanten Spektren mit $\vec{k}_t \parallel [11\bar{2}]$ berücksichtigt. Würde man nur mit senkrechter Inzidenz des Lichtes arbeiten, so blieben von den acht vom Analysator vorgegebenen Detektionswinkeln nur vier für die Auswertung übrig (in diesem Falle wegen des fehlenden 2. Kanals sogar nur drei). Die Genauigkeit der Energiekoinzidenz-Methode wird aber entscheidend bestimmt durch die Zahl der pro Photonenenergie verfügbaren Emissionswinkel (s. Kap. 2.2.6). Aus diesem Grunde werden durch Drehung der Probe um eine durch die Oberfläche verlaufende Achse weitere Emissionswinkel eingestellt. Eine Limitierung der Winkel liegt insofern vor, als das zurückreflektierte Licht nicht in eine der acht Blendenöffnungen G_0 des Analysators fallen darf. Wegen der Ausdehnung des Lichtflecks erhält man trotzdem einen mehr oder weniger starken Streulichtanteil, wenn das reflektierte Licht die Blendenöffnung streift. Dies führt zu einem konstanten Untergrund, der in den in Fig. 16 gezeigten Spektren bereits abgezogen ist. Man erhält auf diese Weise - einheitlich für alle sechs Serien - jeweils 22 unterschiedliche Emissionswinkel θ_i zwischen 7.5° und 76.5° (bezogen auf die Oberflächennormale ($\theta = 0$)). Das Fehlen eines Detektionskanals fällt so

nicht ins Gewicht, vielmehr erhält man einige redundante Spektren. Diese unter gleichem Emissionswinkel jedoch in unterschiedlichen Kanälen des Analysators aufgenommenen Spektren sind im Rahmen der Statistik nicht unterscheidbar und bestätigen die Verlässlichkeit der Winkeleinstellung. In der Auftragung von Fig. 16 sind die Spektren jeweils auf gleiche Höhe normiert, die Spektren für $\theta = 75.0^\circ$ und 76.5° sind wegen der schlechten Statistik infolge sehr geringer Zählraten in der Darstellung weggelassen, werden jedoch in der Analyse nach der Energiekoinzidenz-Methode berücksichtigt.

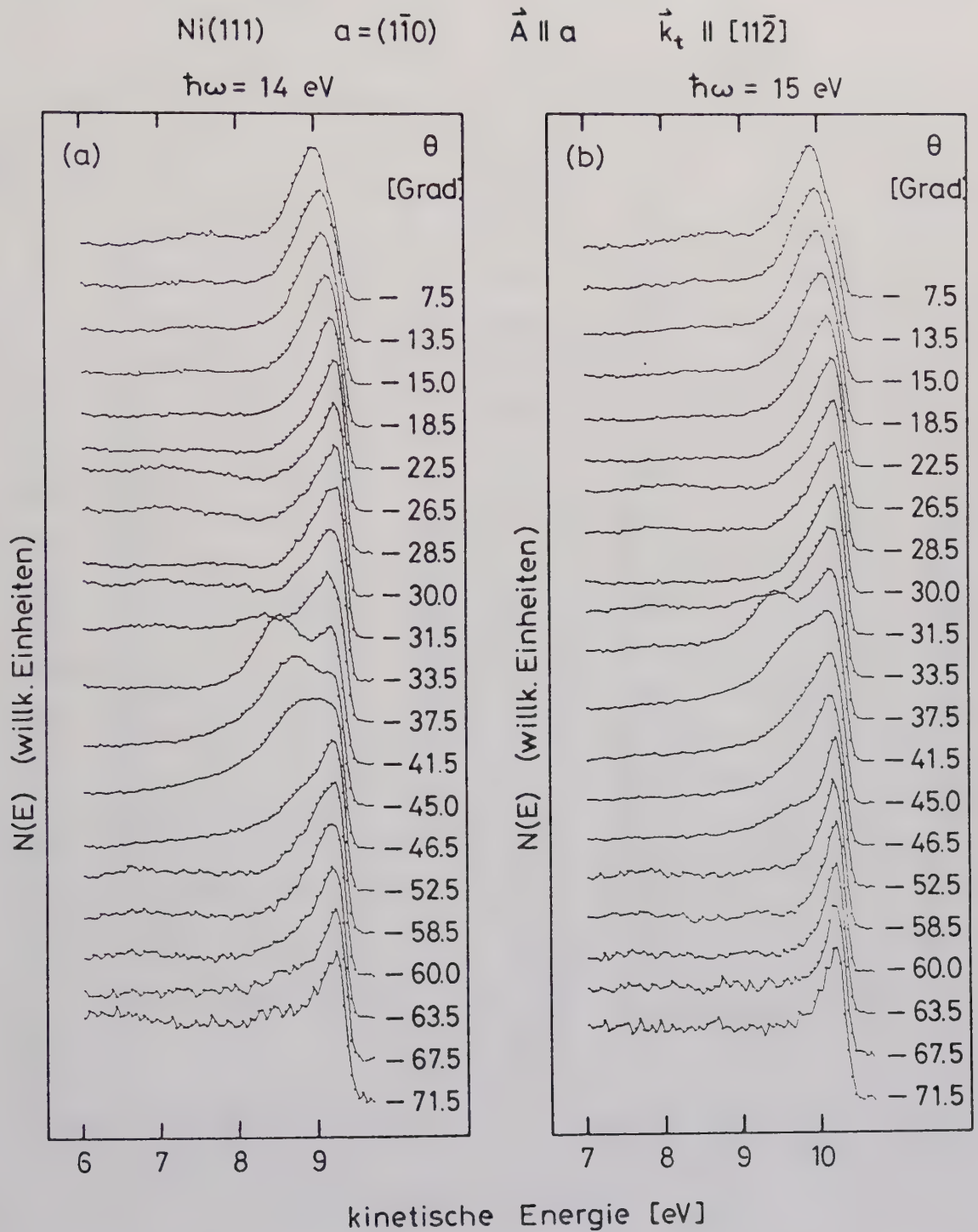


Fig. 16 a: Photoelektronen-Spektren von Ni(111) mit paralleler Polarisation des Lichtes, $\hbar\omega = 14 \text{ eV}$, $a = (1\bar{1}0)$, $\vec{k}_t \parallel [11\bar{2}]$.
 Fig. 16 b: dto., $\hbar\omega = 15 \text{ eV}$.

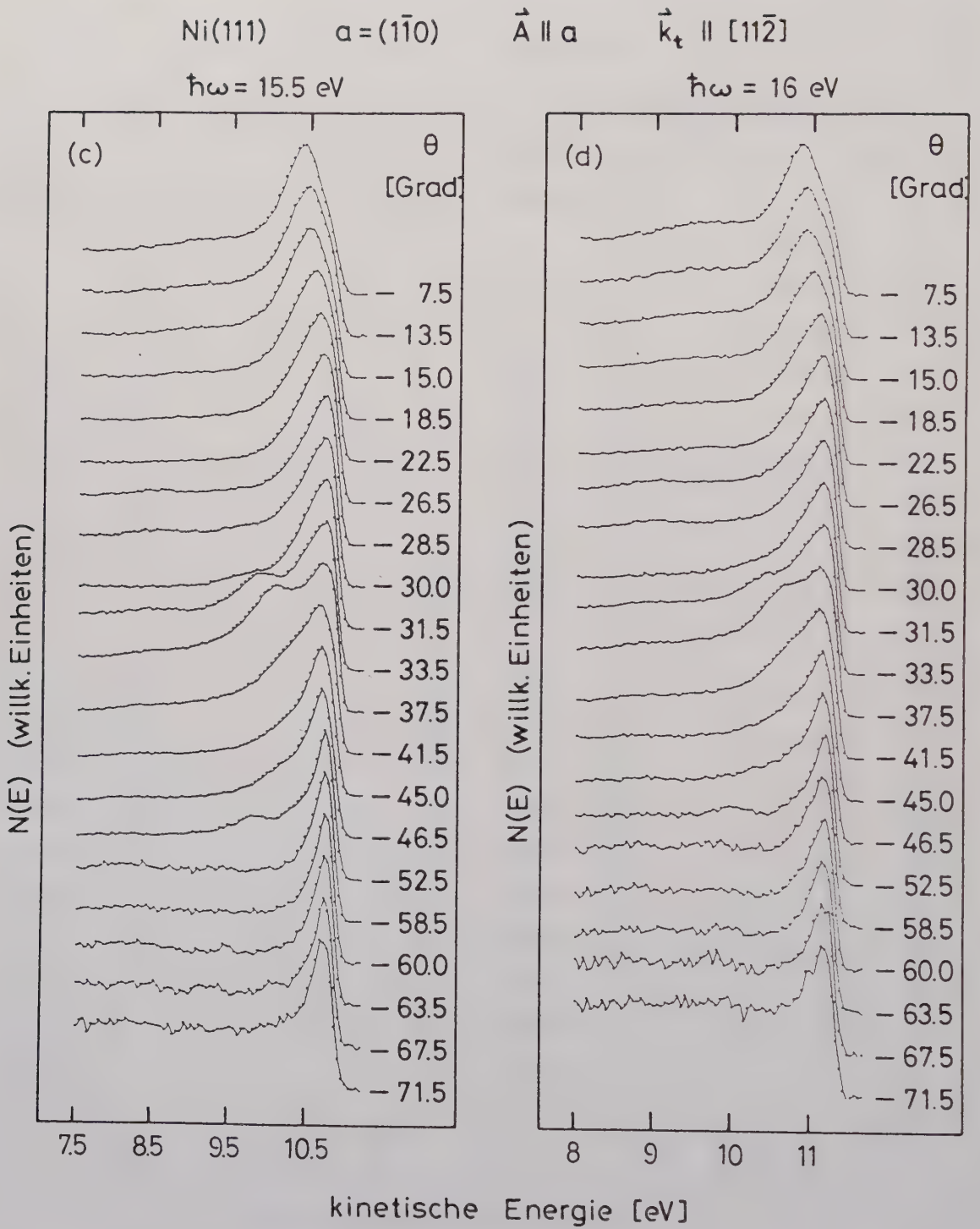


Fig. 16 c: Photoelektronen-Spektren von Ni(111) mit paralleler Polarisation des Lichtes, $\hbar\omega = 15.5 \text{ eV}$, $\mathbf{a} = (1\bar{1}0)$, $\vec{k}_t \parallel [11\bar{2}]$.
 Fig. 16 d: dto., $\hbar\omega = 16 \text{ eV}$.

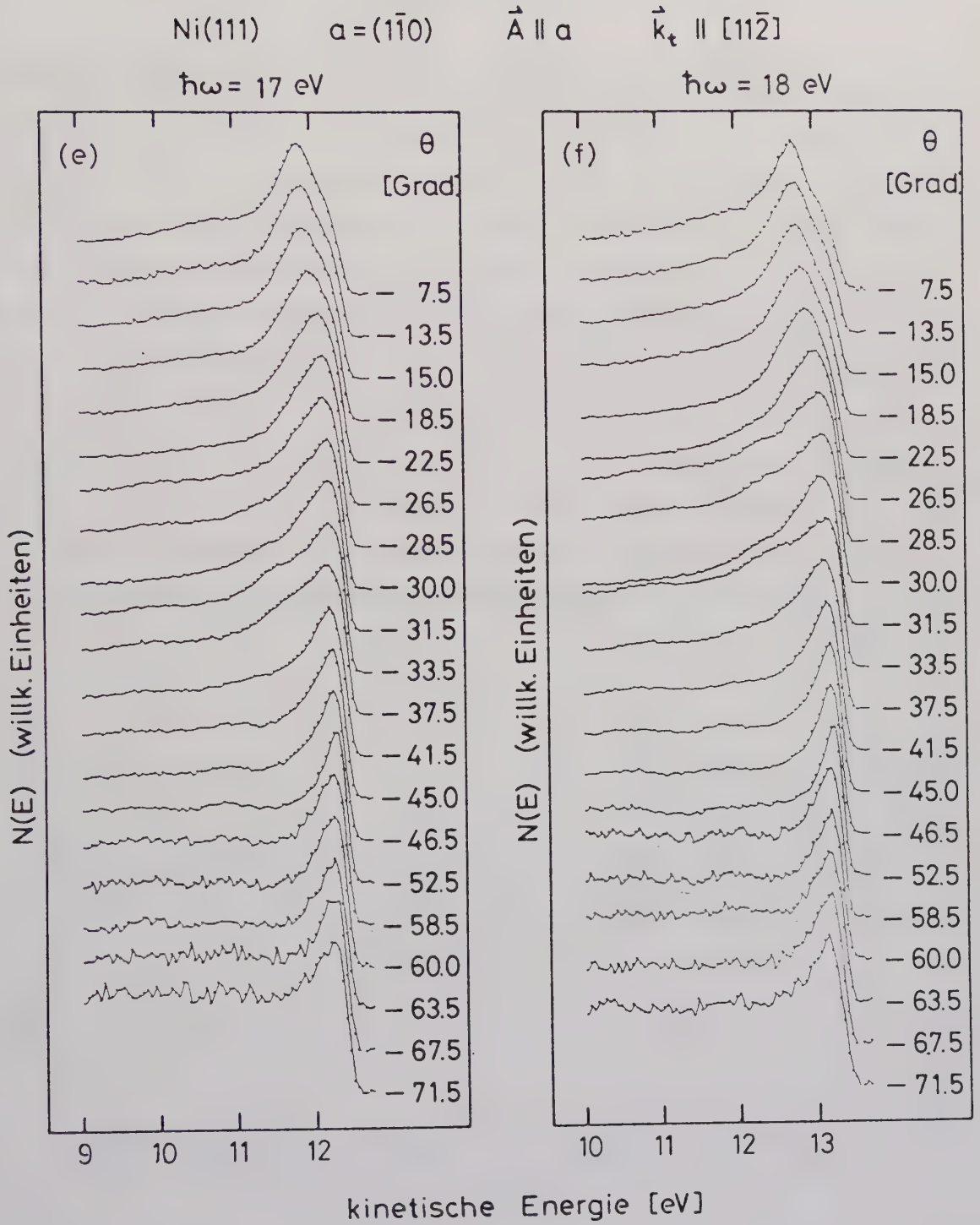


Fig. 16 e: Photoelektronen-Spektren von Ni(111) mit paralleler Polarisation des Lichtes, $\hbar\omega = 17 \text{ eV}$, $a = (1\bar{1}0)$, $\vec{k}_t \parallel [11\bar{2}]$.

Fig. 16 f: dto., $\hbar\omega = 18 \text{ eV}$.

4.3. Spektren von Ni(111) für senkrechte Polarisation

Für die im folgenden dargestellten Spektren gelten die gleichen Symmetrie-Überlegungen wie die zu Beginn des letzten Abschnittes. Die Detektionsebene ist wiederum die $(1\bar{1}0)$ -Ebene, das Licht nun allerdings **senkrecht** zur dieser Ebene polarisiert. Wie schon in Kap. 3.4 erwähnt, ist dies durch 90°-Rotation sowohl des Analysators als auch des Kristalls möglich. Allerdings kann in diesem Fall mangels einer dritten Rotationsachse des Manipulators nur mit senkrechter Inzidenz des Lichtes gearbeitet werden, sodaß im relevanten Bereich mit $\vec{k}_t \parallel [11\bar{2}]$ nur die vier Emissionswinkel 22.5°, 37.5°, 52.5° und 67.5° zu Verfügung stehen. Die entsprechenden mit den Anregungsenergien 14 eV, 14.5 eV, 15 eV, 15.5 eV, 16 eV, 16.5 eV und 17 eV erzeugten Photoelektronen-Spektren sind in Fig. 17 (a-g) dargestellt. Der Bereich der kinetischen Energie ist nun auf 1 eV reduziert, da - abgesehen von den Spektren mit $\theta = 22.5^\circ$ - lediglich ein intensiver austausch-aufgespaltenener Peak beobachtet werden kann (vgl. Fig. 13a-d). Auch mit diesem soll eine $E(\vec{k})$ -Absolut-Bestimmung mit der Energiekoinzidenz-Methode durchgeführt werden, wegen der Beschränkung auf nur vier Emissionswinkel jedoch mit deutlichen Abstrichen in der Genauigkeit.

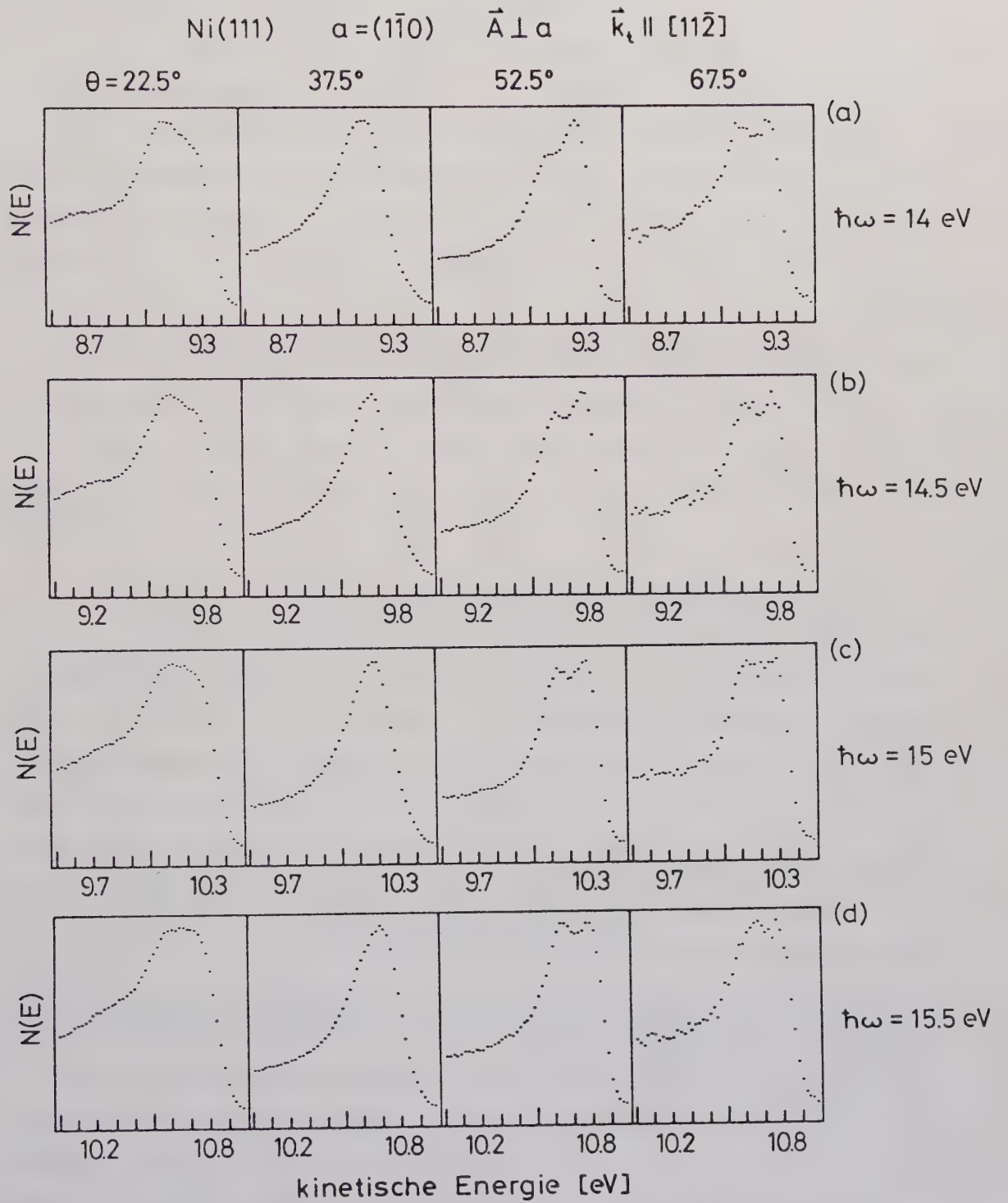


Fig. 17 a: Photoelektronen-Spektren von Ni(111) mit senkrechter Polarisierung des Lichtes, $\hbar\omega = 14 \text{ eV}$, $\mathbf{a} = (1\bar{1}0)$, $\vec{k}_t \parallel [11\bar{2}]$.

Fig. 17 b: dto., $\hbar\omega = 14.5 \text{ eV}$

Fig. 17 c: dto., $\hbar\omega = 15 \text{ eV}$

Fig. 17 d: dto., $\hbar\omega = 15.5 \text{ eV}$.

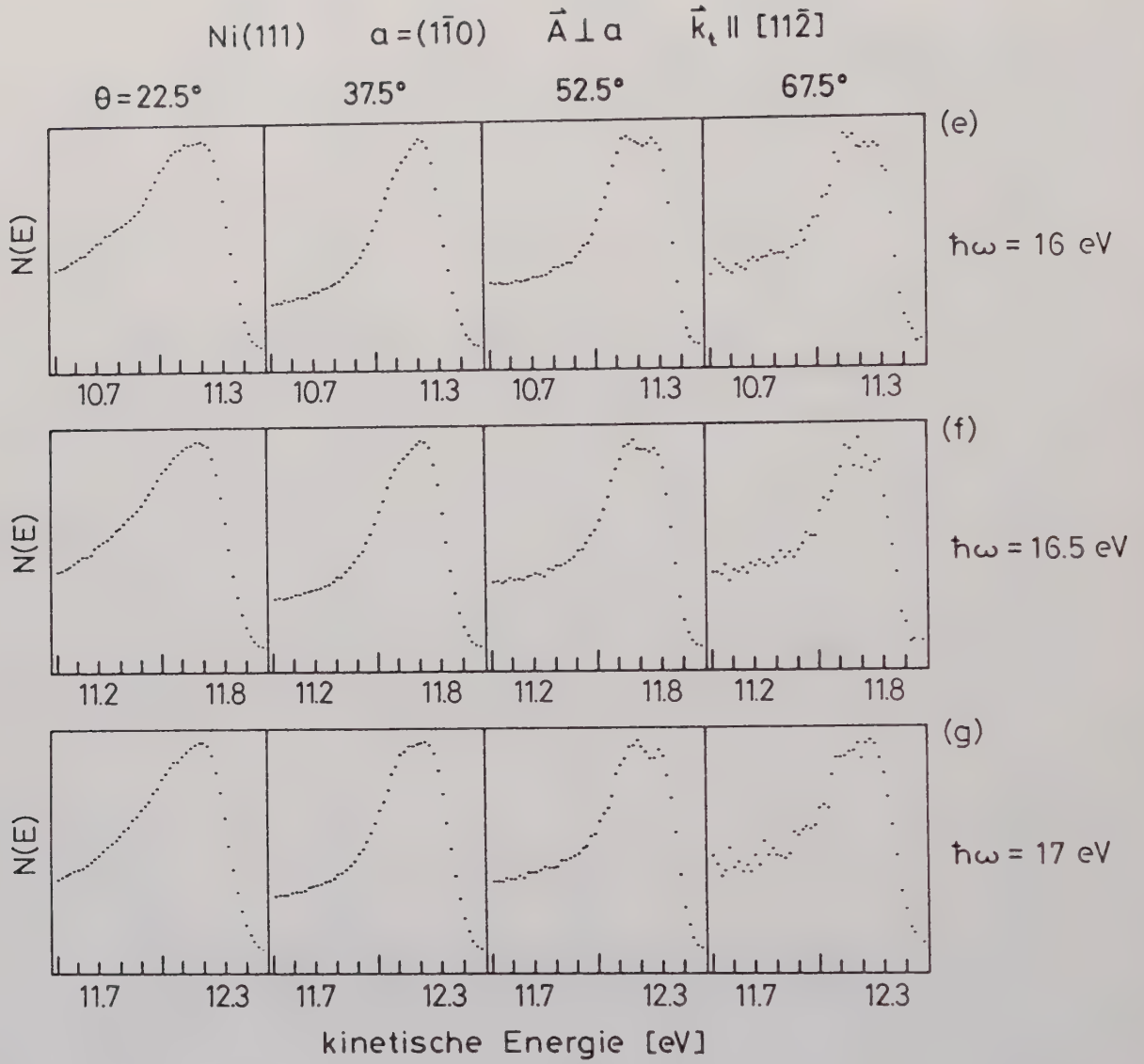


Fig. 17 e: Photoelektronen-Spektren von Ni(111) mit senkrechter Polarisation des Lichtes, $\hbar\omega = 16 \text{ eV}$, $\alpha = (1\bar{1}0)$, $\vec{k}_t \parallel [11\bar{2}]$.

Fig. 17 f: dto., $\hbar\omega = 16.5 \text{ eV}$

Fig. 17 g: dto., $\hbar\omega = 17 \text{ eV}$.

5. Auswertung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse

5.1. Linienformanalyse

Damit die Auswertung der Photoemissions-Spektren mit der Energiekoinzidenz-Methode zu verlässlichen Ergebnissen in der Absolutbestimmung der Bandstrukturen führt, ist eine genaue Kenntnis der Energielagen (kinetische Energien) der betrachteten Peaks unerlässlich. Will man darüberhinaus eine Diskussion über die Übergangswahrscheinlichkeiten und die Zahl der beitragenden Zustände führen, so müssen auch die Intensitäten bekannt sein. Weitere wichtige Informationen über den Anregungsprozeß und die Wechselwirkungen mit Kristall-Elektronen sowie weiterer Elementaranregungen (z.B. Phononen) stecken in der Halbwertsbreite der Peaks sowie nicht zuletzt in der Linienform selbst. Zur Ermittlung all dieser Daten werden die Spektren aus Fig. 16 und Fig. 17 einer Linienformanalyse unterzogen.

Zunächst werden die in den Spektren enthaltenen apparativen Einflüsse eliminiert. Dem schon im letzten Kapitel erwähnten Beitrag durch den mehr oder weniger starken Streulichteinfall wird durch Abziehen eines konstanten Untergrundes vom Originalspektrum Rechnung getragen. Da in allen betrachteten Spektren die hochenergetische Kante durch die Fermifunktion gebildet wird und oberhalb von E_F plus der durch kT festgelegten Verbreiterung keine Photoelektronen mehr zu erwarten sind, können die in diesem Bereich gezählten Elektronen eindeutig als im Analysator entstandene eingeordnet und somit der konstante Untergrund auf den hochenergetischen Ausläufer normiert werden. Dessen Höhe beträgt lediglich 1% bis 10% der Höhe des prominenten Peaks, kann aber in Einzelfällen – wenn nämlich das einfallende Licht an den Rand der Blendenöffnung zurückreflektiert wird – eine diesem vergleichbare Höhe erreichen. Die direkte Korrelation dieses Untergrundes mit der in 0. Ordnung beobachteten Reflexion an der innersten Analysatorschale läßt den Schluß zu, daß die Beiträge nahezu ausschließlich von den durch Streulicht im Analysator erzeugten 'sekundären' Photoelektronen stammen und daß energieabhängige Beiträge der durch die primären Photoelektronen an den Analysator-Gittern erzeugten Sekundärelektronen (vgl. Fig. 7) zu vernachlässigen sind. Ein weiterer strukturierter Beitrag zum apparativen Untergrund zum Beispiel durch UV-Licht 2. Ordnung aus dem Monochromator läßt sich in dem untersuchten Photonenenergie-Intervall nicht beobachten.

Zur Behandlung des durch Streuung der Photoelektronen im Kristall entstehenden Sekundär-

elektronen-Untergrundes wird entgegen des gebräuchlichen Ansatzes mit einer arctan-Funktion eine neuer Ansatz gewählt, der dem Problem der Streuung von Photoelektronen unterschiedlicher kinetischer Energie besser angepaßt ist. Wenn $T(E)$ das gemessene Spektrum (das natürlich den Untergrund enthält) und $S(E)$ das zu berechnende Spektrum ohne Untergrund beschreibt, so wird der Untergrund wie folgt bestimmt:

$$U(E) = C \cdot \left[\int_{E+\Delta E}^{\infty} S(E') dE' \right] / \Delta E \quad (18)$$

Die zunächst noch unbekannte Konstante C wird aus der Abschätzung

$$C \simeq \frac{T(E_0)}{\left[\int_{E_0+\Delta E}^{\infty} T(E') dE' \right] / \Delta E} \quad (19)$$

gewonnen, die sich wiederum aus der aus $S(E) > 0$ folgenden Ungleichung

$$C \cdot \left[\int_{E_0+\Delta E}^{\infty} T(E') dE' \right] / \Delta E > U(E_0) < T(E_0) \quad (20)$$

ergibt. Mit der Wahl von $E+\Delta E$ (statt E) als untere Grenze des Integrals werden nur inelastische Beiträge zum Sekundärelektronen-Untergrund berücksichtigt mit ΔE als minimalem Energieverlust. Die Stelle E_0 wird an das niederenergetische Ende des Spektrums gelegt, wo keine nennenswerten Beiträge von direkten Übergängen vorliegen und demzufolge $S(E_0)$ sehr klein wird, d.h. $T(E_0)$ im wesentlichen durch $U(E_0)$ bestimmt wird.

Beim Übergang auf die diskrete Zahl von Meßpunkten wird (19) zu

$$C = T(A) / \left[\sum_{i=2}^Z T(i) \right], \quad (21)$$

wobei die Numerierung der Meßpunkte mit wachsender kinetischer Energie erfolgt, Z ist die Maximalzahl der Meßpunkte. Für den Wert $T(A)$, der dem obigen $T(E_0)$ entspricht, wird zur Unterdrückung statistischer Fehler das Mittel der drei (für Fig. 16) bzw. zwei (für Fig. 17) ersten Meßpunkte genommen. Der Wert ΔE aus (18) und (19) entspricht dem Abstand zweier Meßpunkte, d.h. der eingestellten Schrittweite. Die sukzessive Berechnung des Untergrundes und des 'untergrund-bereinigten' Spektrums erfolgt dann in Analogie zu (18) nach der Vorschrift

$$U(n-1) = C \cdot \sum_{i=0}^{Z-n} S(Z-i) \quad , \quad S(n-1) = T(n-1) - U(n-1). \quad (22)$$

Die für dieses Verfahren notwendige Voraussetzung, daß der unbekannte Wert $U(Z)$ Null gesetzt werden kann, ist durch die oben diskutierte Normierung des konstanten Untergrundes auf den hochenergetischen Ausläufer des Spektrums gegeben. Die nach der Abschätzung (19) bzw. (21) bestimmte Konstante C ist noch mit einer gewissen Willkür behaftet. Sie wird im Rahmen der nachfolgend beschriebenen Linienformanalyse dergestalt festgelegt, daß für eine repräsentative Auswahl der anzupassenden Spektren neben dieser Konstanten C alle anderen die Linienform bestimmenden Parameter variiert und numerisch die optimale Anpassung an die Meßpunkte ermittelt wird. Für die Spektren aus Fig. 16 (parallele Polarisation) ergibt sich so eine neue Konstante $C' = C \cdot 1.3$, für die Spektren aus Fig. 17 (senkrechte Polarisation) eine Konstante $C'' = C \cdot 0.85$, die im weiteren für die Bestimmung des strukturierten Untergrundes nach (21) und (22) verwendet werden. Der deutliche Unterschied der beiden Korrekturfaktoren ist darauf zurückzuführen, daß die Spektren für senkrechte Polarisation nur ein Energieintervall von 1 eV aufweisen (gegenüber 3.7 eV bei der parallelen Polarisation) und demzufolge das niederenergetische Ende des Spektrums nicht nur durch den Untergrund, sondern zu einem merklichen Anteil durch den d-Band-Linienausläufer bestimmt wird, was zwangsläufig zu einer kleineren Wichtung des Untergrundes führt. Wie man Gl. (18) entnehmen kann, ist die Konstante C ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Photoelektron im Kristall einen inelastischen Streuprozess erfährt und als Sekundärelektron mit kleinerer kinetischer Energie emittiert wird. Die sich aus den Spektren von Fig. 16 und Fig. 17 ergebenden Werte für C liegen zwischen $1.2 \cdot 10^{-2}$ und $2 \cdot 10^{-2}$.

Die den einzelnen optischen Übergängen zuzuordnenden Peaks des untergrund-bereinigten Spektrums $S(E)$ werden nun zur Ermittlung der Energielage und der Intensität mit einer

geeigneten Linienform angepaßt. Hat man wie im vorliegenden Fall relativ flache Anfangs- und steile Endbänder, so kann der Übergang in guter Näherung durch eine Lorentzlinie der Form

$$L(E, \gamma) = \frac{\gamma^2}{(E - E_0)^2 + \gamma^2} \quad (23)$$

beschrieben werden⁷⁴. Deren Halbwertsbreite γ ist gegeben durch⁵⁵

$$\gamma = \frac{\left(\gamma_h + \gamma_e \left| \left(\frac{\partial E_i}{\partial k} \right) / \left(\frac{\partial E_f}{\partial k} \right) \right| \right)}{1 - \left(\left(\frac{\partial E_i}{\partial k} \right) / \left(\frac{\partial E_f}{\partial k} \right) \right)} \quad , \quad (24)$$

wobei mit γ_h und γ_e die inversen Loch- und Elektronlebensdauern bezeichnet werden. Der Nenner in Gl. (24) kann im vorliegenden Fall wegen $\partial E_f / \partial k \gg \partial E_i / \partial k$ in guter Näherung vernachlässigt werden. In der nachfolgenden automatischen Linienformanalyse werden der bindungsenergie-abhängige Term γ_h und der durch die Dispersion bestimmte Term $\gamma_e (\partial E_i / \partial k) / (\partial E_f / \partial k)$ durch eine gemeinsame Lorentz-Halbwertsbreite γ für jeden Peak behandelt, ansonsten aber keine Vorgaben über die Variation von γ mit den Energielagen der einzelnen Peaks gemacht.

Zuletzt müssen auch die Einflüsse von Vielteilcheneffekten auf die Linienform berücksichtigt werden. So können niederenergetische Elektron-Loch-Paare angeregt werden, die das im Valenzband entstandene Loch abschirmen. Dieser Effekt kann durch eine aus der XPS-Linienformanalyse stammenden singulären Funktion der Form $1/E^{1-\alpha}$ (Mahan-Singularität)³⁰ beschrieben werden. Doniach und Sunjic⁷⁵ haben gezeigt, daß man durch Faltung dieser Funktion mit der Lorentz-Funktion eine für die Photoemission adäquate Linienform erhält mit folgender analytischer Form:

$$DS(E, \gamma, \alpha) = \frac{\Gamma(1-\alpha)}{((E - E_0)^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha) \arctan \left(\frac{E - E_0}{\gamma} \right) \right] \quad (25)$$

Der Asymmetrie-Faktor α - der in der numerischen Analyse das Pendant zur Konstanten C

für den strukturierten Untergrund darstellt - wird im gleichen Optimierungszyklus wie der Korrekturfaktor für C bestimmt. Aus den Spektren von Fig. 16 ergibt sich auf diese Weise ein $\alpha = 0.07 \pm 0.01$, für die Spektren aus Fig. 17 ein $\alpha = 0.065 \pm 0.015$, die fortan für die Anpassung der Nickel-Spektren für alle Peaks konstant gehalten werden. Der beeindruckenden Übereinstimmung beider Werte steht eine deutliche Abweichung von dem von J. Würtenberg³⁴ für die Ni(110)-Oberfläche gefundenen Wert $\alpha = 0.18$ gegenüber. Diese Diskrepanz kommt einerseits dadurch zustande, daß dort die Untergrundbehandlung noch mit einer arctan-Funktion durchgeführt wurde, die gerade den niederenergetischen Teil des Spektrums weniger wichtet als das in Gl. (18) verwendete Integral über das Spektrum, sodaß zur Kompensation ein größeres α erforderlich ist. Darüberhinaus werden in Ref. 34 die Doniach-Sunjc-Linien zur Berücksichtigung der thermischen Verbreiterung und der experimentellen Auflösung noch mit einer Gaußkurve gefaltet, was zu einer Reduktion der Lorentz-Halbwertsbreiten und wegen der Berücksichtigung der Asymmetrie ebenfalls zu einem Anheben von α führt.

Da alle hier vorgestellten Messungen sowohl für parallele als auch senkrechte Polarisation des Lichtes bei Zimmertemperatur durchgeführt wurden, ist eine Berücksichtigung phononischer Beiträge zur Linienform (z.B. in Form der oben erwähnten Faltung der Doniach-Sunjc-Kurve mit einer Gauß-Kurve³⁴) nicht zwingend notwendig, zumal die Zielsetzung dieser Arbeit zunächst nur die präzise Bestimmung der Energielagen erfordert. Mit dem gleichen Argument wird auch die Energieauflösung nicht durch Faltung der Doniach-Sunjc-Kurven mit einer Gaußkurve berücksichtigt, sondern geht lediglich wie unten beschrieben in die Fermifunktion ein.

Die für die Spektren aus Fig. 16 und Fig. 17 relevante Linienform ist also eine Summe von Doniach-Sunjc-Funktionen multipliziert mit der Fermifunktion

$$\left[\sum_i A_i \cdot DS(E; E_i, \gamma_i, \alpha) \right] \cdot F(E; E_F, kT), \quad (26)$$

A_i sind die Amplituden der einzelnen Peaks. Durch einen Fit der Fermikante wird der Faktor kT zu 0.039 eV für die Spektren aus Fig. 16 bzw. zu 0.031 eV für die Spektren aus Fig. 17 bestimmt. Diese Werte entsprechen der Breite kT einer 'effektiven' Fermifunktion, die sich durch Faltung einer Fermifunktion mit der thermischen Breite kT_{th} ($= 0.026$ eV für $T = 300$ K) und einer Gaußfunktion mit einer durch die experimentelle Energieauflösung

bestimmten Halbwertsbreite $2\sigma_a$ ergibt. Man erhält auf diese Weise als Halbwertsbreiten der Gaußfunktion 96 meV bzw. 56 meV. Berücksichtigt man noch die Auflösung des optischen Monochromators von etwa 34 meV (bei 200 μm Spaltweite und $\hbar\omega = 16\text{ eV}$), so ergibt sich für die mit einem effektiven Energiefenster von 50 meV gemessenen Spektren mit paralleler Polarisation eine Analysator-Auflösung von 89 meV, für die mit $\delta E_{\text{eff}} = 20\text{ meV}$ gemessenen Spektren mit senkrechter Polarisation eine Auflösung von 44 meV. Der letztere Wert steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den während der Auflösungsmessungen bestimmten Werten von 42 meV für $E_0 = 10\text{ eV}$ bzw. 44 meV für $E_0 = 45\text{ eV}$ jeweils für 5 eV Durchlaßenergie (Tabelle 1 auf Seite 39). Er zeigt zudem, daß sich die Auflösung für ein Energiefenster von 20 meV praktisch noch nicht verschlechtert hat. Der relativ hohe Wert von 89 meV für die Spektren mit paralleler Polarisation ist vermutlich auf einen schwachen in der Linienformanalyse nicht berücksichtigten d-Band-Beitrag an der Fermikante zurückzuführen, der insbesondere für kleine Emissionswinkel als eine deutlich sichtbare Schulter bei E_F zu erkennen ist.

Die Linienformanalyse wird über ein Rechenprogramm für einen Victor Personal-Computer abgewickelt. Zunächst wird durch eine 'Handanpassung' der Linienform (26) an die Meßkurven jeweils ein möglichst guter Startparametersatz bestimmt. Dabei erfolgt sowohl die Eingabe der Parameter durch eine Cursormarke als auch die Kontrolle der Anpassung über den Grafik-Bildschirm. Die durch den R-Faktor

$$R = \frac{\sqrt{\sum_i (N_i^{\text{gem}} - N_i^{\text{ber}})^2}}{\sum_i (N_i^{\text{gem}})} \frac{I}{\sqrt{I-P}} \quad (27)$$

(N_i^{gem} bzw. N_i^{ber} = gemessene bzw. berechnete Zahl der Photoelektronen, I = Zahl der Meßpunkte, P = Zahl der variierten Parameter)

beschriebene Güte der Anpassung wird nach jeder Parametereingabe durch einen 'least-squares-fit' bestimmt und angezeigt. Bei der nachfolgenden automatischen Anpaß-Routine wird der optimale Parametersatz ($(E, A, \gamma)_i, E_F$; $i=2,3$ oder 4) so bestimmt, daß für jeweils einen Parameter bei festgehaltenen anderen zunächst durch ein lineares Verfahren mit kleiner werdender Schrittweite, dann durch ein parabolisches Verfahren das Minimum des R-Faktors als Funktion dieses Parameters bestimmt wird. Dies wird dann für alle anderen

Parameter wiederholt, um dann im 2. Zyklus wieder mit der Änderung des ersten zu beginnen. Das Verfahren konvergiert nach typischerweise 10 Zyklen.

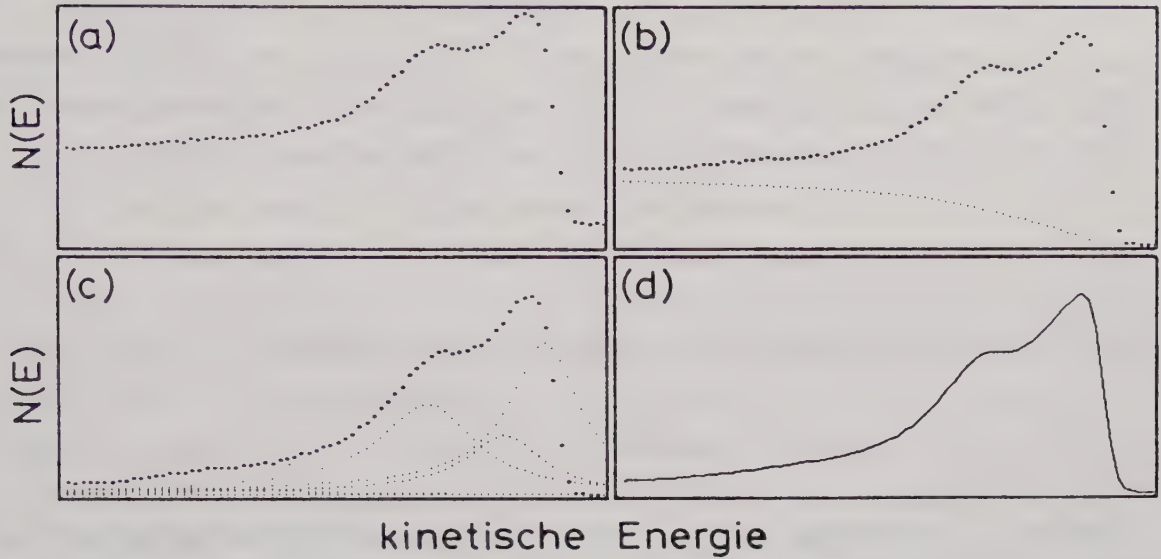


Fig. 18: Darstellung der Linienformanalyse am Beispiel des Spektrums aus Fig. 16 c, $\theta = 37.5^\circ$.

a) gemessenes Spektrum b) Spektrum abzüglich des konstanten Untergrundes; strukturierter Untergrund (gepunktet) c) Spektrum ohne Untergrund; Doniach-Sunjić-Kurven (gepunktet) d) Anpaßkurve.

In Fig. 18 sind an einem Beispiel (Fig. 16 c, $\theta = 37.5^\circ$) die einzelnen Stufen der Linienformanalyse demonstriert. Der R-Faktor ist mit $1.2 \cdot 10^{-2}$ an der durch die Statistik vorgegebenen Grenze.

5.2. Darstellung von $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$

Die aus der Linienformanalyse erhaltenen Parameter E_i , A_i , γ_i und E_F sind im Anhang aufgeführt. Zur Anwendung der Energiekoinzidenz-Methode sind nur die ermittelten kinetischen Energien und deren Abhängigkeit vom Emissionswinkel notwendig, die Werte der Intensitäten und der Lorentz-Halbwertsbreiten werden erst bei der Diskussion der elektronischen Übergänge relevant.

In der winkelaufgelösten Photoemission wird neben der Information über den Wellenvektor meist nur auf eine Bestimmung der Bindungsenergien Wert gelegt, d.h. auf die Energien der

Anfangszustände bezüglich der Fermienergie E_F . Die Kenntnis der kinetischen Energien im Vakuum interessiert in der Regel nicht. Die Bindungsenergien lassen sich aus den Photoelektronen-Spektren genau bestimmen, wenn auch die Fermikante im Spektrum erscheint. Darüberhinaus wird bei Halbleitern, bei denen E_F in der Bandlücke liegt und deshalb nicht als Kante im Spektrum auftritt, durch Aufdampfen dünner metallischer Schichten (z.B. Gold) eine Bestimmung der Fermienergie ermöglicht. Im Gegensatz dazu ist für die Absolute- $E(\vec{k})$ -Bestimmung mit der Energiekoinzidenz-Methode unbedingt die genaue Kenntnis der kinetischen Energien der Photoelektronen notwendig. Diese sind gegeben durch

$$E_{\text{kin}}(p) = \hbar\omega - E_B - \Phi_p, \quad (28)$$

die im Analysator nachgewiesenen kinetischen Energien sind dagegen

$$E_{\text{kin}}(a) = \hbar\omega - E_B - \Phi_a, \quad (29)$$

wobei mit E_B die Bindungsenergie und mit Φ_p bzw. Φ_a die Austrittsarbeiten der Probe bzw. des Analysators bezeichnet sind (vgl. Fig. 1). Die in den Spektren erscheinenden kinetischen Energien weichen um die Differenz der Austrittsarbeiten von den wahren kinetischen Energien ab, das zwischen Probe und Analysator entstehende sogenannte Kontaktpotential verursacht also eine Beschleunigung bzw. Abbremsung der emittierten Photoelektronen und kann, wenn das Feld nicht radial verläuft, auch die Ursache eines Winkelfehlers sein. Durch das Anlegen einer Probenspannung kann das Kontaktpotential kompensiert werden.

Da bei den hier zugrundegelegten Messungen nicht mit einer Probenspannung gearbeitet wurde, müssen die vom Detektor registrierten kinetischen Energien genau um diese Differenz der Austrittsarbeiten korrigiert werden. Dies ist für den vorliegenden Fall, daß $\Phi_p > \Phi_a$ ($\Phi(\text{Ni}) \simeq 5.1$ eV, $\Phi(\text{Cu}) \simeq 4.5$ eV), leicht möglich, da sie durch die Differenz zwischen $E_{\text{kin}} = 0$ und dem Onset der Photoelektronen im Spektrum bestimmt ist. Aus den Übersichtsspektren - d.h. über den vollen Bereich der kinetischen Energie aufgenommene Spektren (von denen eines in Fig. 15 dargestellt ist) - werden die Differenzen der Austrittsarbeiten zu 0.78 eV für die Spektren mit paralleler Polarisation und zu 0.61 eV für die Spektren mit senkrechter Polarisation bestimmt. Der Grund dafür, daß der Wert für die Spektren mit paralleler Polarisation über den erwarteten 0.6 eV liegt, ist vor allem darin zu sehen, daß schon eine geringfügige Probenkontamination (nämlich < 0.1 Monolagen) zu Austrittsarbeitsänderungen im 100 meV-Bereich führen kann. Die aus der Linienformanalyse erhaltenen Werte für die kinetischen Energien werden um die oben angegebenen Differenzen

korrigiert, sodaß nachfolgend ausschließlich die 'wahren' kinetischen Energien dargestellt und für die weiteren Auswertungen verwendet werden.

In Fig. 19 (a-f) sind die aus den Spektren für parallel zu $(1\bar{1}0)$ polarisiertem Licht (Fig. 16), in Fig. 20 (a-f) die aus den Spektren für senkrecht zu $(1\bar{1}0)$ polarisiertem Licht (Fig. 17) ermittelten Abhängigkeiten der (korrigierten) kinetischen Energie vom Emissionswinkel θ (hier von $\sin\theta$) aufgetragen. Im Falle paralleler Polarisation lassen sich für kleine θ drei, ab einem von der Photonenenergie abhängigen $\theta_{\min}$ vier Peaks* in jeder Serie der mit variierendem Emissionswinkel aufgenommenen Photoemissions-Spektren (Fig. 16) identifizieren und deren kinetische Energie über die Linienformanalyse bestimmen. Der intensive nur schwach dispergierende Peak nahe der Fermienergie wird also durch zwei Doniach-Sunjc-Kurven mit nahezu konstantem energetischem Abstand angepaßt. Der Versuch, diesen Peak in der Linienformanalyse mit einer Doniach-Sunjc-Kurve zu fitten, scheitert daran, daß dies eine viel zu große Lorentz-Halbwertsbreite verlangt, die eindeutig dem Verhalten der mit der Bindungsenergie wachsenden inversen Lochlebensdauer widerspricht und andererseits die Güte der Anpassung um bis zu einem Faktor zwei schlechter werden läßt als bei einer Anpassung mit zwei Doniach-Sunjc-Kurven. Darüberhinaus ist insbesondere in den Spektren mit 14 eV und 15 eV Photonenenergie (Fig. 16 a und b) für θ zwischen 26.5° und 33.5° deutlich die Doppel-Peak-Struktur zu erkennen. Die genaue Bestimmung der kinetischen Energien dieser beiden Peaks wird durch das teilweise Abschneiden durch die Fermifunktion erschwert. Die automatische Linienformanalyse kann das 'Durchschieben' der Peaklagen durch E_F nicht vollends berücksichtigen, sodaß sich in den Konturen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ ein mehr oder weniger deutliches Plateau ausbildet. Ein eher willkürliches Festlegen einer Energielage oberhalb E_F sollte jedoch unter Respektierung der Aussagekraft der Energiekoinzidenz-Methode auf jeden Fall vermieden werden. Die kinetischen Energien der in Kanal 1 des Analysators (67.5°) detektierten Spektren ($\theta \geq 58.5^\circ$ bzw. $\sin\theta \geq 0.85$) sind wegen der deutlich schlechteren Statistik und des schlechteren Peak/Untergrund-Verhältnisses mit einem größeren Unsicherheitsbereich zu versehen. Das gleiche gilt für die in Fig. 19 mit Punkten markierten Energielagen eines Peaks, der einer Anregung aus einem tieferliegenden Band zuzuschreiben ist. Er hat eine erheblich kleinere Intensität und ist außerdem durch die größere Bindungsenergie so verbreitert, daß er in den Spektren teilweise kaum zu erkennen ist. Dies führt in der Linienformanalyse zu stark

* Die intensive Struktur nahe der Fermienergie enthält zwei Peaks (1 und 2); Peak 3 stellt die Struktur mit starker Dispersion dar, Peak 4 ist die schwache Struktur im niederenergetischen Teil des Spektrums. Letztere wird nach Abzug des strukturierten Untergrundes deutlicher sichtbar.

streuenden Werten der kinetischen Energie, eine Auswertung mit der Energiekoinzidenz-Methode bietet sich in diesem Falle nur bei den Photonenenergien 17 eV und 18 eV an.

Im Falle der mit senkrecht zu $(1\bar{1}0)$ polarisiertem Licht aufgenommenen Spektren (Fig. 17) enthalten die Konturen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ in Fig. 20 wegen der in Kap. 4.3 diskutierten experimentellen Einschränkung lediglich die Werte für vier Emissionswinkel. Außerdem wird in der Linienformanalyse lediglich mit zwei Doniach-Sunjic-Kurven gearbeitet, nur für $\theta = 22.5^\circ$ wird für die schwache Struktur am niederenergetischen Ende des ausgewählten Bereichs eine dritte benötigt.

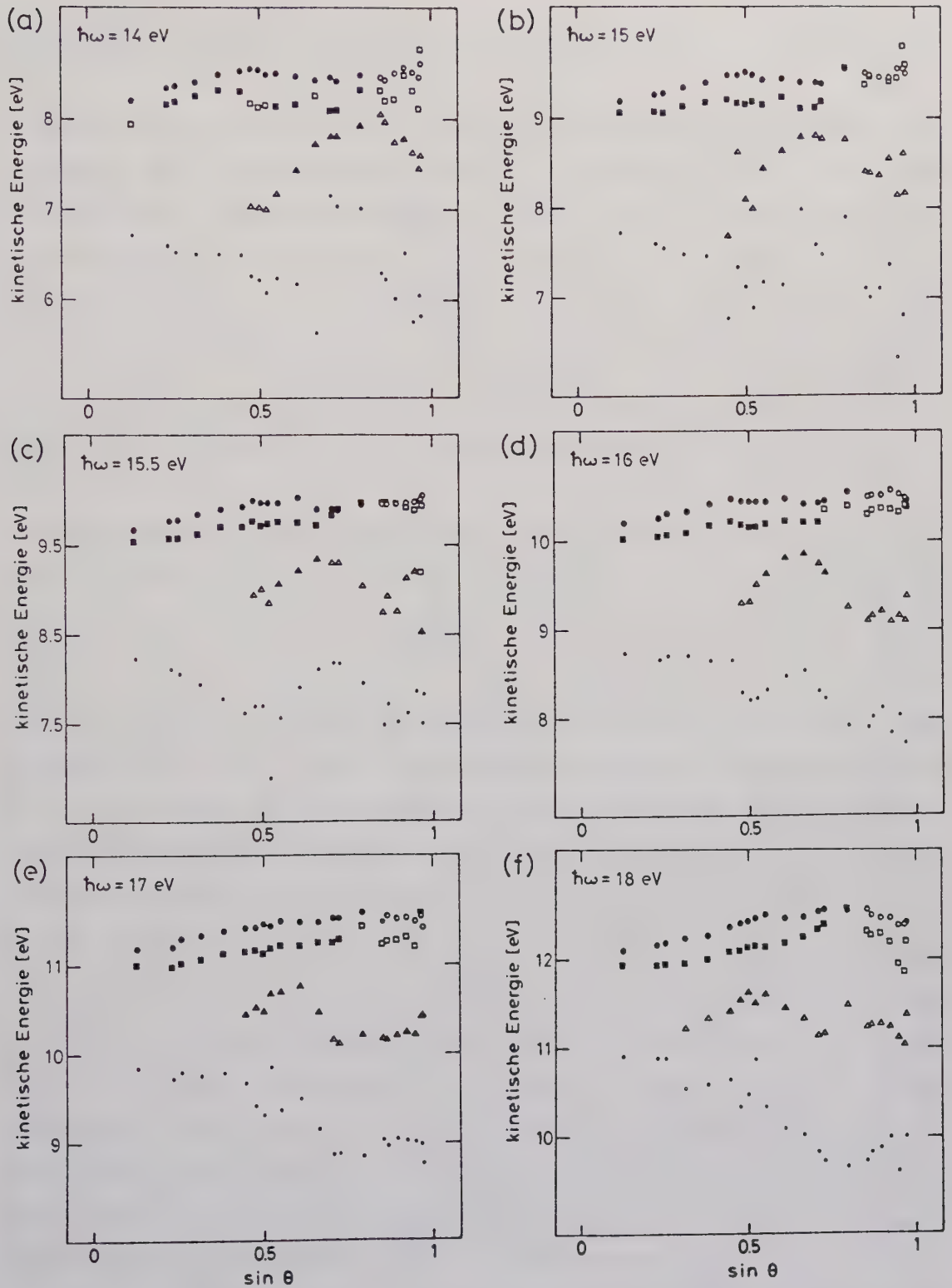


Fig. 19: Abhängigkeit der kinetischen Energie vom Emissionswinkel für parallel zur Emissionsebene ($1\bar{1}0$) polarisiertes Licht der Energien 14 eV (a) bis 18 eV (f). Die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen die verschiedenen Peaks, die vollen Symbole deuten gut ausgeprägte Strukturen an, die offenen Symbole kennzeichnen schwache Strukturen. Die Punkte markieren einen teilweise nur mit Mühe auszumachenden Übergang.

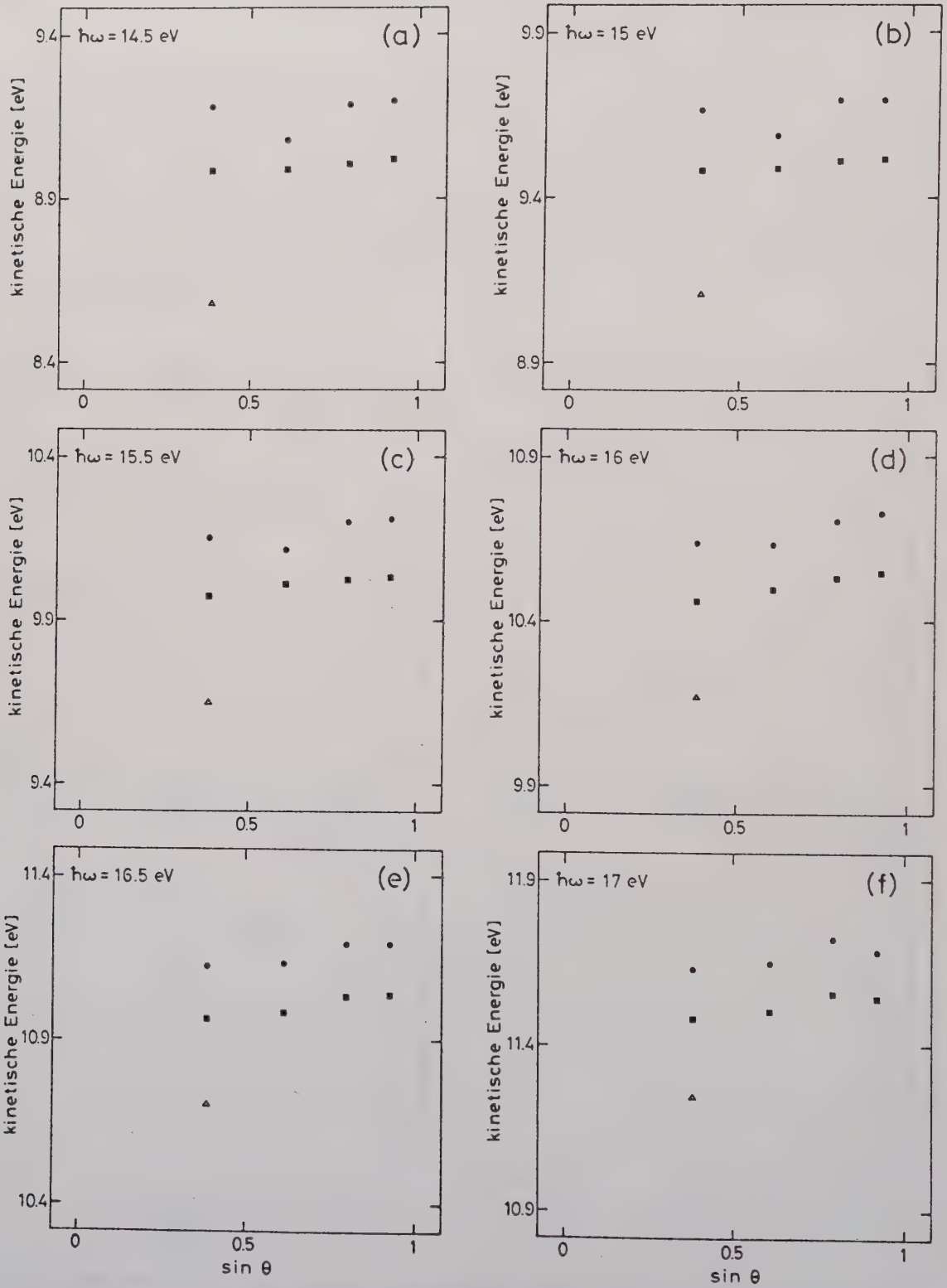


Fig. 20: Abhängigkeit der kinetischen Energie vom Emissionswinkel für senkrecht zu $(1\bar{1}0)$ polarisiertes Licht der Energien 14.5 eV (a) bis 17 eV (f). Die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen die verschiedenen Peaks.

5.3. Berechnung der Konturen im Vakuum und im Kristall

Die in Fig. 19 und Fig. 20 gezeigten Konturen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ bilden den Ausgangspunkt zur Anwendung der Energiekoinzidenz-Methode, mit deren Hilfe eine Absolut- $E(\vec{k})$ -Bestimmung vorgenommen werden soll. Die in Kap. 2.2.6 diskutierten Voraussetzungen, nämlich die Anwendbarkeit einer Punktsymmetrie-Operation im untersuchten Bereich des $\vec{k}$ -Raums, sind beim vorliegenden Ni(111) mit der (001)-Spiegelebene, welche die $(1\bar{1}0)$ -Detektionsebene längs der [110]-Achse senkrecht schneidet, gegeben. Es ist also zu erwarten, daß die Konturen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ einen Extremwert zeigen, und zwar bei einem Winkel θ_0 , der wegen der Brechung an der Oberfläche größer sein muß als der durch die [111]-Oberflächennormale und die [110]-Achse eingeschlossene Winkel ϕ_0 (35.26°).

Der in den Spektren für parallele Polarisation (Fig. 16) nahe der Fermienergie liegende und durch zwei Doniach-Sunjić-Linien angepaßte intensive Peak zeigt nur wenig Dispersion und das Maximum in $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ ist wegen des Abschneidens durch die Fermifunktion nicht ausgeprägt. Trotzdem werden auch die beiden entsprechenden Konturen (in Fig. 19 durch Kreise und Quadrate gekennzeichnet) zur Absolut- $E(\vec{k})$ -Bestimmung herangezogen, die Ergebnisse insbesondere für den dem Maximum entsprechenden Wellenvektor werden demzufolge jedoch einen größeren Unsicherheitsbereich erhalten. Im Gegensatz dazu zeigt der in Fig. 19 durch die Dreiecke markierte Übergang für alle Photonenenergien ein deutliches Maximum, das mit wachsender Anregungsenergie zu kleineren Emissionswinkeln θ hinschiebt. Allerdings treten für $\hbar\omega = 17$ eV und 18 eV die Maxima bei einem Winkel θ_0 auf, der kleiner ist als der durch die [111]-Achse und die [110]-Achse eingeschlossene Winkel $\phi_0 = 35.26^\circ$. Dies ist ein erster Hinweis darauf, daß die entsprechenden optischen Übergänge nicht auf der [110]-Achse stattgefunden haben. In dem durch die Punkte gekennzeichneten Übergang deutet sich insbesondere für $\hbar\omega = 17$ eV und 18 eV ein Minimum an, für diese beiden Photonenenergien soll deshalb auch diese Kontur im Verfahren berücksichtigt werden. Auch in den aus den Spektren für senkrechte Polarisation (Fig. 17) stammenden Konturen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ in Fig. 20 ist trotz der Beschränkung auf vier Emissionswinkel zumindest bei 16.5 eV und 17 eV ein Maximum bei $\sin\theta \simeq 0.8$ zu erkennen und eine Anwendung der Energiekoinzidenz-Methode möglich.

Man könnte nun so vorgehen, diese experimentell bestimmten Punkte in $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ durch eine 'optimale' Kurve anzunähern, aus dieser für diskrete kinetische Energien jeweils die beiden Emissionswinkel θ_1 und θ_2 bestimmen, mit denen sich dann nach Gl. (16) der

zugehörige 'innere' Winkel γ und aus diesem wiederum nach Gl. (17) ein Punkt auf der Schnittlinie der Fläche $E_{\text{fi}}(\vec{k}) = \hbar\omega$ mit der Detektionsebene berechnen läßt. Diese 'straight-forward'-Methode wird aus folgenden zwei Gründen hier nicht praktiziert: zum einen ist die Annäherung der Meßwerte durch eine 'optimale' Kurve stets mit einer gewissen Willkür verbunden, ein 'least-squares-fit' an ein Polynom ist wegen der unbekannten Linienform nicht durchführbar. Das entscheidende Kriterium ist jedoch die Tatsache, daß auf diese Weise das wesentliche Element der Energiekoinzidenz-Methode, die Kristallsymmetrie, nicht zur Geltung kommt. Im folgenden Abschnitt wird deshalb ein Verfahren vorgestellt, das die Vorgaben durch die Kristallsymmetrie verwendet, um aus den experimentell ermittelten $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ iterativ eine $E(\vec{k})$ -Absolutbestimmung zu ermöglichen.

5.3.1. Iterationsverfahren

Ausgangspunkt für das Iterationsverfahren ist die aus der $\vec{k}_{\text{t}}$ -Erhaltung bei der Brechung des Photoelektrons an der Kristalloberfläche folgende Gleichung

$$E(\gamma) = C \cdot \kappa^2 = C \cdot \left(\frac{k(\gamma) \cdot \sin(\phi_0 + \gamma)}{\sin\theta} \right)^2, \quad (30)$$

die sich direkt aus Gl. (17) ergibt mit der Abkürzung $C = \hbar^2/2m = 3.8100 \text{ eV}\text{\AA}^2$. $E(\gamma)$ ist gegeben durch $E(\gamma) = E_{\text{kin}}(\gamma) = E_{\text{f}}(\gamma) - V_0$ (12), γ ist der mit der [110]-Achse eingeschlossene 'innere' Winkel (siehe Fig. 5). Wegen der Spiegelsymmetrie bezüglich der (001)-Ebene müssen sowohl $E_{\text{f}}(\gamma)$ als auch $k(\gamma)$ gerade Funktionen von γ sein. Dies gilt in gleicher Weise für die kinetische Energie $E(\gamma)$, wenn man nach (12) den Energienullpunkt anders festlegt. Man kann also folgenden Ansatz machen:

$$E(\gamma) = E_0 + E_2 \cdot \gamma^2 + E_4 \cdot \gamma^4 + \dots \quad (31)$$

$$k(\gamma) = k_0 + k_2 \cdot \gamma^2 + k_4 \cdot \gamma^4 + \dots \quad (32)$$

Die Koeffizienten E_0 und k_0 müssen notwendigerweise positiv sein, alle anderen können prinzipiell auch negative Werte annehmen. Da man in dem betrachteten $\vec{k}$ -Bereich um die Spiegelebene (001) einen nahezu parabolischen $E(\vec{k})$ -Verlauf erwarten kann, würde es genügen, in (31) nur den konstanten und den quadratischen Term zu berücksichtigen. Vermutlich genügen in (32) ebenso die quadratischen Terme, um die Abweichungen von der

Freien-Elektronen-Kugel zu beschreiben. Es sollen jedoch in beiden Fällen auch die Terme 4. Ordnung mitgenommen werden, um so auch kleine Abweichungen vom parabolischen Verlauf noch zu sehen. Terme höherer Ordnung spielen sicherlich keine Rolle.

Es gilt nun mit den sechs Parametern E_0 , E_2 , E_4 , k_0 , k_2 und k_4 eine Kurve $E(\sin\theta) = E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ zu finden, die die Meßpunkte der Konturen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ (Fig. 19 und Fig. 20) möglichst gut annähert. Da sich mit den obigen durch die Kristallsymmetrie bedingten Annahmen trotz allem über das Brechungsgesetz (30) keine analytische Form für $E(\sin\theta)$ angeben läßt, muß diese Kurve iterativ berechnet werden. Dies führt auf eine Bestimmung der Nullstelle der Funktion

$$\sin^2\theta \cdot E(\gamma) - C \cdot k^2(\gamma) \cdot \sin^2(\phi_0 + \gamma) = F_\theta(\gamma) \quad , \quad (33)$$

die das Brechungsgesetz beinhaltet. Die Lösung $F_\theta(\gamma) = 0$ wird numerisch nach dem Newtonschen Verfahren bestimmt, d.h. der 'innere' Winkel γ , für den $F_\theta(\gamma)$ Null wird, ergibt sich sukzessive aus

$$\left(\frac{dF}{d\gamma} \right)_{\gamma_n} = \frac{F(\gamma_n)}{\gamma_n - \gamma_{n+1}} \quad \text{bzw.} \quad (34)$$

$$\gamma_{(n+1)} = \gamma_n - \frac{F(\gamma_n)}{(dF/d\gamma)_{\gamma_n}} \quad . \quad (35)$$

Die Ableitung $dF/d\gamma$ ergibt sich aus (33) zu

$$\frac{dF}{d\gamma} = \frac{dE}{d\gamma} \sin^2\theta - 2C \cdot k(\gamma) \cdot \sin(\phi_0 + \gamma) \cdot \left[\frac{dk}{d\gamma} \sin(\phi_0 + \gamma) + k(\gamma) \cdot \cos(\phi_0 + \gamma) \right] \quad , \quad (36)$$

$dE/d\gamma$ und $dk/d\gamma$ erhält man durch Differentiation von (31) und (32). Der Startwert γ_0 für das Newton-Verfahren wird aus k_0 abgeschätzt. Das Verfahren wird mit der Bedingung $|\gamma_{(n+1)} - \gamma_n| < \epsilon$ abgebrochen und der letzte Wert $E(\gamma_{n+1})$ der kinetischen Energie $E(\sin\theta)$ zugeordnet.

Im Iterationsprogramm wird zunächst im Falle der Konturen für parallele Polarisation (Fig. 19) jeweils der für die Anpassung relevante Bereich aus den 22 im Experiment

bestimmten Emissionswinkeln θ ausgewählt. Für die Konturen der Peaks 1 (Kreise) und 2 (Quadrate) wird gegebenenfalls der Ausschnitt, in dem infolge des Abschneidens durch die

Parallele Polarisation:

$\hbar\omega$ [eV]	Peak	E_0 [eV]	k_0 [Å ⁻¹]	θ_0 [Grad]	E_2 [eV]	k_2 [Å ⁻¹]	E_4 [eV]	k_4 [Å ⁻¹]	R-Faktor
14	1	8.659	2.337	63.49	-1.23	-1.18	-1.68	-1.00	0.0035
14	2	8.479	2.318	63.79	-1.30	-1.76	-2.49	-1.39	0.0082
14	3	7.952	2.030	54.22	-17.84	-2.33	-6.70	-27.24	0.0111
15	1	9.572	2.398	60.86	-1.15	-0.85	-1.12	-0.10	0.0048
15	2	9.292	2.384	61.82	-1.24	-1.20	1.19	1.21	0.0061
15	3	8.822	1.868	45.14	-18.15	-0.32	-23.94	-17.00	0.0136
15.5	1	10.045	2.414	59.13	-0.93	-0.10	-1.32	-0.10	0.0042
15.5	2	9.858	2.407	59.75	-1.23	-0.31	-0.68	-0.57	0.0043
15.5	3	9.329	1.827	42.40	-15.86	-0.57	-72.05	-1.30	0.0049
16	1	10.577	2.444	57.88	-1.53	-1.60	0.20	0.15	0.0054
16	2	10.341	2.439	58.73	-1.61	-0.52	1.29	0.15	0.0049
16	3	9.825	1.797	40.25	-18.76	-1.40	-5.51	-17.99	0.0065
17	1	11.537	2.481	55.39	-1.30	-0.71	-0.41	-0.10	0.0027
17	2	11.271	2.478	56.27	-1.48	-0.27	1.23	0.15	0.0046
17	3	10.702	1.661	34.91	-14.04	-1.30	-0.17	-0.01	0.0101
17	4	8.920	2.139	53.81	7.37	9.62	-15.12	-22.04	0.0166
18	1	12.532	2.505	52.88	-1.56	2.34	0.61	11.49	0.0022
18	2	12.303	2.495	53.29	-1.75	4.81	1.78	20.04	0.0071
18	3	11.556	1.586	31.71	-5.05	-0.38	-0.19	2.02	0.0064
18	4	9.804	2.197	52.26	7.60	7.60	-13.26	-16.69	0.0110

senkrechte Polarisation:

$\hbar\omega$ [eV]	Peak	E_0 [eV]	k_0 [Å ⁻¹]	θ_0 [Grad]	E_2 [eV]	R-Faktor
16.5	1	11.207	2.463	56.00	-2.32	0.0011
16.5	2	11.045	2.461	56.55	-1.83	0.0011
17	1	11.721	2.486	54.91	-2.57	0.0016
17	2	11.556	2.488	55.57	-1.80	0.0017

Tabelle 2: Ergebnisse der Iteration zur Berechnung der Konturen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ im Vakuum bzw. $E(\gamma)$ und $k(\gamma)$ im Kristall.

Fermifunktion in $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ ein Plateau entsteht bzw. bei Auftreten des 3. Peaks (Dreiecke) sogar ein unrealistisches Verschieben der Energielagen zu kleineren Werten auftritt (für $\hbar\omega = 14$ eV und 15 eV), aus dem Iterationsbereich herausgenommen. Dann werden die sechs Startparameter E_0 , E_2 , E_4 , k_0 , k_2 und k_4 eingegeben, wobei E_0 und k_0 sowie das Vorzeichen von E_2 den experimentell bestimmten $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ entnommen werden. Bei den Konturen für senkrechte Polarisation (Fig. 20) werden die bei $\hbar\omega = 16.5$ eV und 17 eV auftretenden Extremwerte jeweils nur durch drei Meßwerte bestimmt, das Iterationsprogramm muß deshalb auf die drei Parameter E_0 , E_2 und k_0 beschränkt werden. Sodann wird für jedes experimentell bestimmte θ aus dem betrachteten Bereich nach dem oben beschriebenen Newtonschen Verfahren derjenige 'innere' Winkel γ bestimmt, der $F_\theta(\gamma)$ zu Null macht, d.h. das Brechungsgesetz erfüllt. Wegen der Energieerhaltung ist dann $E(\gamma) = E(\sin\theta)$. Die so iterativ ermittelten Werte $E(\sin\theta)$ werden nun mit den aus dem Experiment erhaltenen $E(\sin\theta)$ (Fig. 19 bzw. Fig. 20) über eine 'least-squares'-Analyse verglichen. In analoger Weise wie schon bei der Linienformanalyse beschrieben werden sukzessive die obigen Parameter variiert und zuerst durch lineare Variation dann durch ein parabolisches Verfahren das Minimum des R-Faktors bestimmt. Auch hier konvergiert das Verfahren bereits nach wenigen Zyklen.

Mit den so optimierten Parametern E_0 , E_2 , E_4 , k_0 , k_2 und k_4 hat man nun einerseits die Kurve $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ **im Vakuum** bestimmt, die die experimentellen Werte am besten annähert und dabei die Kristallsymmetrie und die Brechung an der Oberfläche beinhaltet, und man hat gleichzeitig auch die zugehörigen Konturen $E(\gamma)$ und $k(\gamma)$ **im Kristall** ermittelt.

5.3.2. Darstellung der Konturen

Die Ergebnisse der Iteration sind in Tabelle 2 aufgeführt, die Numerierung der Peaks ist die gleiche wie in der Linienformanalyse. In den nachfolgenden Bildern sind diese Ergebnisse grafisch dargestellt. Zunächst zeigen Fig. 21 und Fig. 22 die so berechneten Konturen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ im Vakuum zusammen mit den schon in Fig. 19 und Fig. 20 gezeigten Meßpunkten aus der Linienformanalyse, bei der senkrechten Polarisation nur für die beiden höchsten Photonenenergien. Bei den Konturen für die parallele Polarisation zeigt sich insbesondere für die kleineren Photonenenergien die durch die Brechung der Photoelektronen an der Kristalloberfläche verursachte Asymmetrie in der Linienform (vgl. Fig. 5), besonders augenfällig ist dieser Effekt jedoch bei den Peak 4 entsprechenden Konturen für $\hbar\omega = 17$ eV und 18 eV. Für diese beiden Konturen, aber auch für die von Peak 1 und 2 bei

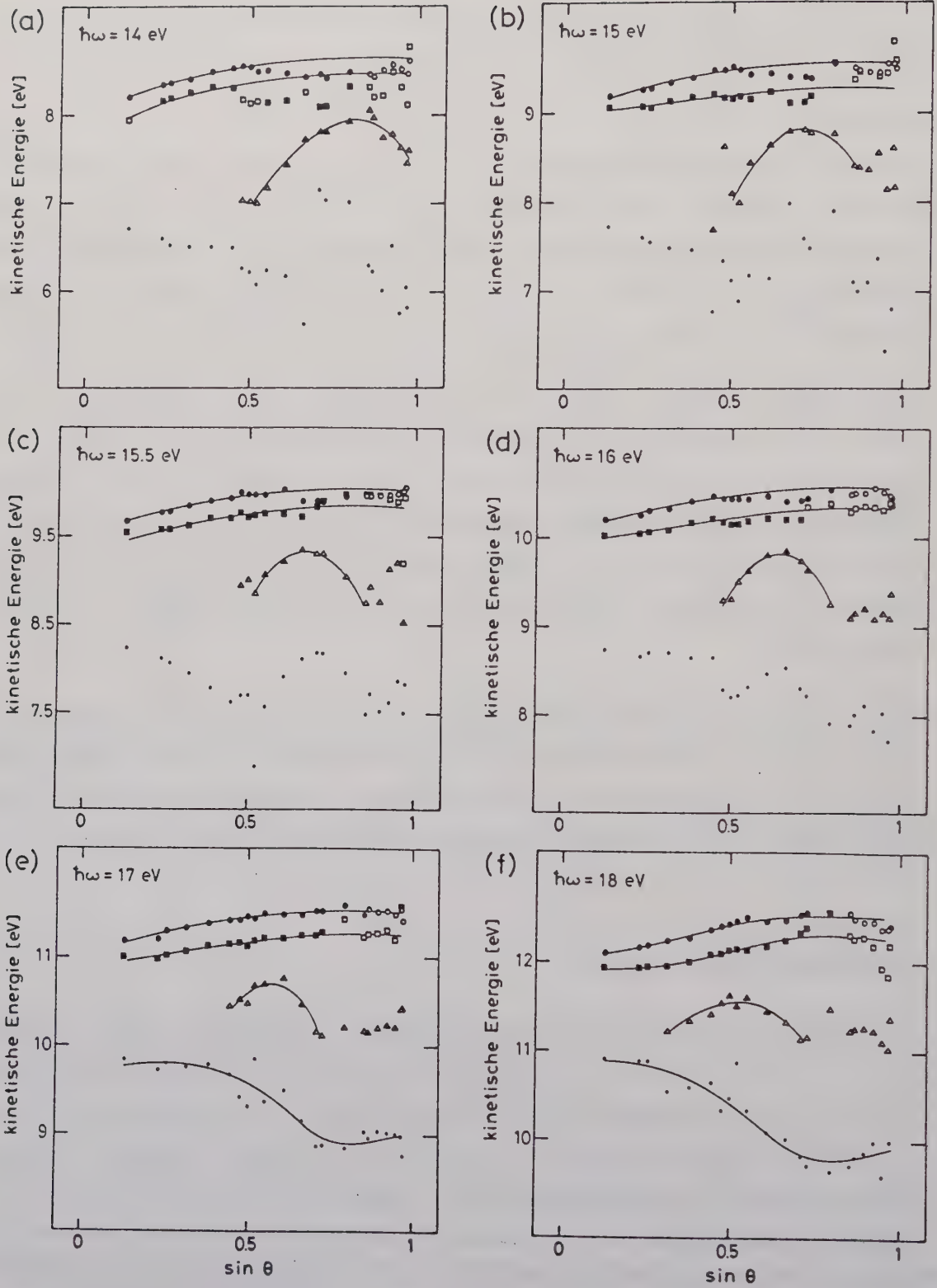


Fig. 21: Mit der Iteration bestimmte Konturen $E_{\text{kin}}(\sin \theta)$ im Vakuum zusammen mit den zugrundeliegenden Meßwerten (Fig. 19) für parallele Polarisation des Lichtes und Photonenenergien von 14 eV bis 18 eV.

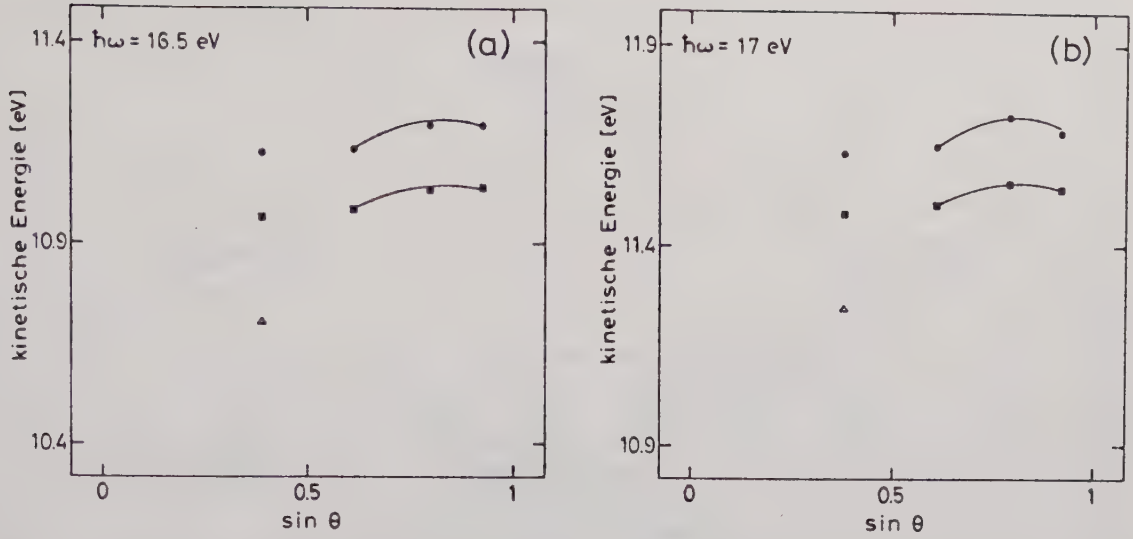


Fig. 22: Mit der Iteration bestimmte Konturen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ im Vakuum zusammen mit den zugrundeliegenden Meßwerten (Fig. 20) für senkrechte Polarisation des Lichtes, $\hbar\omega = 16.5 \text{ eV}$ und 17 eV .

18 eV, zeigt sich außerdem sehr deutlich die Abweichung vom quadratischen Verlauf und rechtfertigt die Mitnahme der Terme vierter Ordnung in Gl. (31) und (32). Darüberhinaus ist das ebenfalls auf die Brechung zurückzuführende mit steigenden Anregungsenergien zu beobachtende 'Wandern' des Extremwertes zu kleineren Emissionswinkeln hin für alle berechneten Konturen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$, besonders deutlich jedoch bei der Peak 3 (Dreiecke) entsprechenden Kontur, zu sehen.

Die in Fig. 23 und Fig. 24 gezeigten Konturen stellen nun die eigentlichen Ergebnisse der Energiekoinzidenz-Methode zur Absolutbestimmung von Ausschnitten der Volumen-Bandstruktur dar. Das Verfahren liefert also zunächst mit den Konturen $k(\gamma)$ die **absolut bestimmten** Schnittlinien der Flächen $E_{\text{fi}}(\vec{k}) = \hbar\omega$ mit der Detektionsebene und längs dieser Linien dann mit $E(\gamma)$ die zugehörigen kinetischen Energien. Die Symbole am Anfang und Ende dieser Konturen weisen darauf hin, welche Punkte aus $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ der Iteration zugrundeliegen, die jeweiligen Photonenenergien sind angegeben. In Fig. 24 sind die den iterativ ermittelten Kurven $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ entsprechenden Ausschnitte durch die senkrechten Balken markiert, infolge der im Kristall vorliegenden Spiegelsymmetrie bezüglich der (001)-Ebene können die Konturen wie gezeigt fortgesetzt werden; in Fig. 23 ist dies der Übersichtlichkeit halber nicht getan. Die den Peaks 1,2 und 4 entsprechenden Konturen für die parallele Polarisation sind ausgezogen, die Peak 3 zugehörigen Konturen sind nur gestrichelt dargestellt, da sie keinen direkten Übergängen an dieser Stelle des $\vec{k}$ -Raums entsprechen.

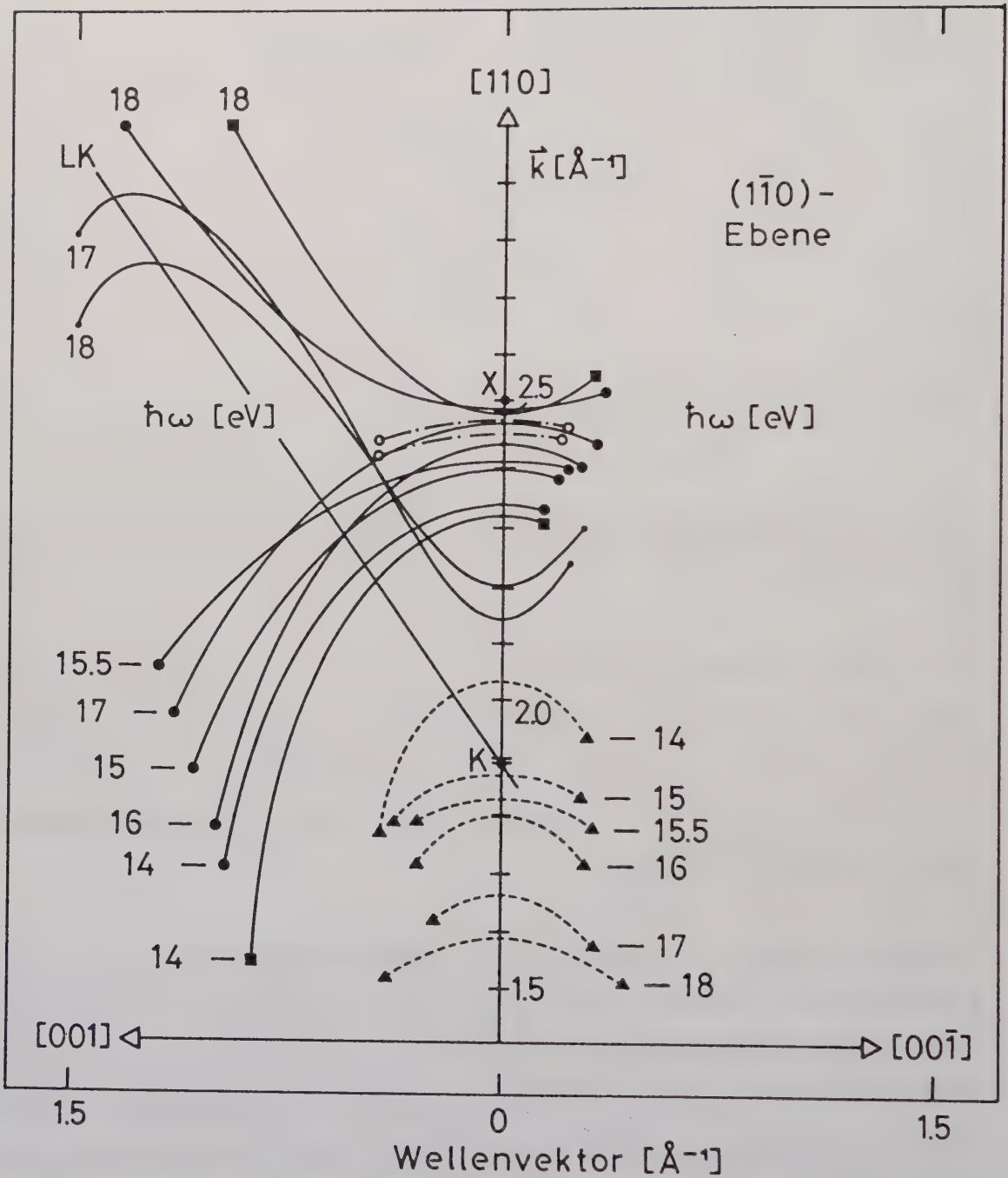


Fig. 23: Schnittlinien der Flächen $E_{fi}(\vec{k}) = \hbar\omega$ mit der Detektionsebene $(1\bar{1}0)$ ($\hat{= k(\gamma)$). Die Erklärung der Symbole erfolgt im Text. Die Ordinate ist gegenüber der Abszisse um einen Faktor 2 gespreizt.

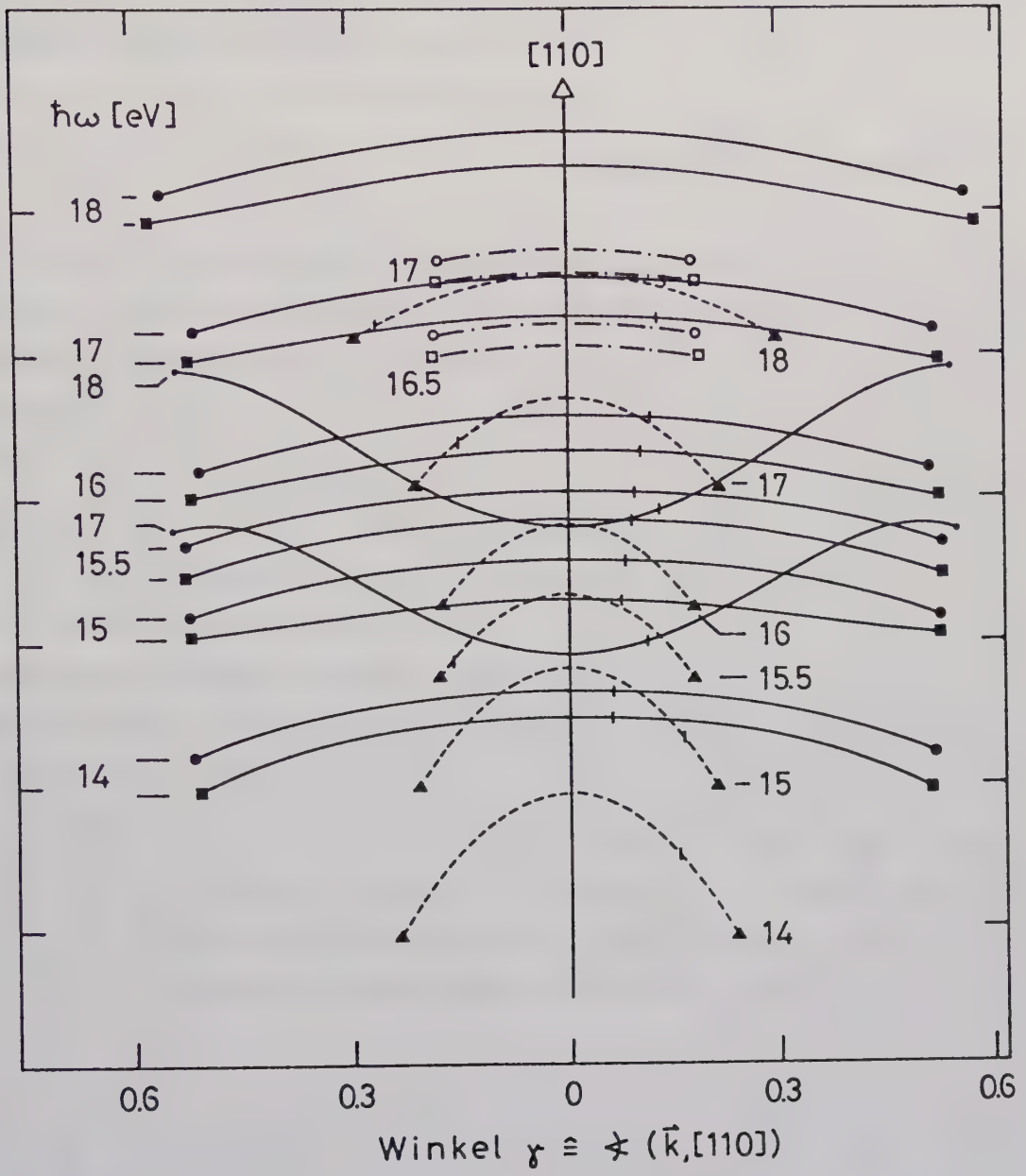


Fig. 24: Die den in Fig. 23 gezeigten Konturen im $\vec{k}$ -Raum zugehörigen kinetischen Energien, aufgetragen über dem mit der $[110]$ -Achse eingeschlossenen 'inneren' Winkel γ . Die Symbole entsprechen denen in Fig. 23.

Auf diese Problematik wird in Kap. 5.6 näher eingegangen. Die mit der senkrechten Polarisierung ermittelten Kurven sind strichpunktiert; sie sind, da zur Iteration nur drei Meßwerte aus $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ zur Verfügung stehen und somit in der Iteration auch nur drei Parameter verwendet werden können, nur in der Umgebung des Maximums einigermaßen verläßlich.

5.4. Diskussion der $E(\vec{k})$ -Konturen

Wie schon bei der Diskussion der Energiekoinzidenz-Methode ausdrücklich betont, ist hier die Tatsache entscheidend, daß die in Fig. 23 gezeigten Schnittlinien der Flächen $E_{\text{fi}}(\vec{k}) = \hbar\omega$ mit der Detektionsebene $(1\bar{1}0)$ zusammen mit den in Fig. 24 aufgetragenen kinetischen Energien **absolut bestimmt** sind, d.h. es sind nur die Kristallsymmetrie und die $\vec{k}_{\text{t}}$ -Erhaltung bei der Emission des Photoelektrons zugrundegelegt, jedoch keine Annahmen über Anfangs- oder Endzustände gemacht. Dieser Punkt ist besonders wichtig, sorgt doch die Dämpfung der Endzustands-Wellenfunktionen dafür, daß der Verlauf der Endbänder von den ohne Mitnahme der Dämpfung berechneten insbesondere in der Nähe einer Bandlücke dramatisch abweicht^{21,42}. Die Dämpfung der Endzustands-Wellenfunktionen, die mit der mittleren freien Weglänge der angeregten Elektronen verknüpft ist und durch einen Imaginärteil des Potentials und des Wellenvektors beschrieben werden kann, ist i.a. jedoch nicht hinreichend genau bekannt, sodaß bei der Festlegung des für die Anregung und Emission relevanten Wellenvektors mitunter erhebliche Abweichungen vom 'wahren' Wellenvektor auftreten können. Dagegen beinhalten die mit der Energiekoinzidenz-Methode bestimmten Konturen im $\vec{k}$ -Raum und die zugehörigen Energien direkt die gedämpften Wellenfunktionen. Aus dem Verlauf des Endbandes in einer Bandlücke kann vielmehr rückwärts die Größe des 'optischen Potentials' und damit die mittlere freie Weglänge der Elektronen bestimmt werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Tatsache, daß mit der Energiekoinzidenz-Methode eine präzise Absolut- $E(\vec{k})$ -Bestimmung erstmals auch abseits von Symmetrieachsen (wie hier der $[110]$ -Achse), d.h. in allgemeiner Lage im $\vec{k}$ -Raum, durchgeführt werden kann. Die hier getroffene Auswahl der $(1\bar{1}0)$ -Symmetrieebene als Detektionsebene ist also, wie schon in Kap. 2.2.6 erläutert, keine notwendige Einschränkung, sie erleichtert lediglich den Vergleich mit gerechneten Bandstrukturen bzw. mit anderen experimentellen $E(\vec{k})$ -Konturen.

Sowohl die Konturen des Wellenvektors in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene (Fig. 23) als auch die zugehörigen kinetischen Energien (Fig. 24) zeigen das durch die Spiegelsymmetrie bezüglich

der (001)-Ebene bedingte Extremalverhalten auf der [110]-Achse. An dieser Stelle wird außerdem deutlich, daß das in Kap. 5.3.1 beschriebene Iterationsverfahren mit den Ansätzen (31) und (32) für $E(\gamma)$ und $k(\gamma)$ zumindest für die Konturen der Peaks 1, 2 und 4 der parallelen Polarisation vonnöten war, da die Extremwerte der Konturen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ bei relativ großen Emissionswinkeln liegen und somit der Bereich, in dem mit jeweils zwei zur gleichen kinetischen Energie gehörenden Emissionswinkeln θ_1 und θ_2 beiderseits des Extremwertes nach den Gln. (16) und (17) der Wellenvektor bestimmt werden kann, sehr begrenzt ist. Dagegen funktioniert die $\vec{k}$ -Bestimmung mit dem Iterationsverfahren auch dann, wenn wie hier der Extremwert in $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ fast am Rande des zur Verfügung stehenden Bereiches liegt. Die auch von A. Baalman²² praktizierte (wenn auch auf den Extremwert beschränkte) Methode der Absolutbestimmung des Wellenvektors nach den Gln. (16) und (17) wird zudem sehr ungenau, wenn - wie hier für die Konturen 1 und 2 der parallelen Polarisation - die Dispersion der entsprechenden Zustände sehr klein ist, d.h. die Kontur $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ sehr flach verläuft. In diesem Fall bringt das Iterationsverfahren einen deutlichen Gewinn an Genauigkeit, da zum einen die Kristallsymmetrie direkt eingeht, zum anderen stets alle Emissionswinkel gemeinsam zur Berechnung der Konturen herangezogen werden.

Die in Fig. 23 gezeigten Konturen der Wellenvektoren in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene, die die Schnittlinien der Flächen $E_{\text{fi}}(\vec{k}) = \hbar\omega$ mit dieser Ebene darstellen, d.h. Linien konstanter Energiedifferenzen, zeigen für Peak 1 und 2 der parallelen Polarisation (volle Kreise und Quadrate) für $\hbar\omega \leq 17$ eV wie erwartet einen nahezu kreisbogenförmigen Verlauf um den Ursprung Γ (die starke Krümmung der dargestellten Konturen kommt durch die Spreizung der Ordinate zustande), da sowohl die quadratischen Terme k_2 als auch die Terme vierter Ordnung in k relativ klein bleiben. Eine hier nicht gezeigte Auftragung $k(\gamma)$ (γ ist der mit der [110]-Achse eingeschlossene 'innere' Winkel) ergibt für jede dieser Konturen nahezu eine Konstante mit kleinen parabolischen Abweichungen. Die Werte der Wellenvektoren auf der [110]-Achse wachsen mit steigenden Photonenenergien kontinuierlich an, so wie man es bei relativ flachen Anfangsbändern und Endbändern, die nicht sehr von der Freien-Elektronen-Parabel abweichen, erwarten würde. Eine Diskussion dieser sehr genau bestimmten Wellenvektoren und der zugehörigen End- und Anfangsenergien erfolgt im nächsten Kapitel.

Das Anwachsen von $\vec{k}$ mit steigender Photonenenergie ist jedoch nicht mehr längs der gesamten Konturen erfüllt. Vielmehr finden in einigen Fällen in einer bestimmten Entfernung von der [110]-Achse Überschneidungen je zweier Konturen statt (z.B. für die Konturen 1 bei 15 eV und 16 eV). Dieser Effekt hängt mit der mit dem Winkel γ zunehmenden Streuung der absolut bestimmten Werte der Wellenvektoren zusammen, die

sich in den Parametern k_2 und k_4 widerspiegelt. Da die Energiekoinzidenz-Methode in Verbindung mit der iterativen Lösung der Gleichung (33) auf die experimentell bestimmten kinetischen Energien zurückgreift, schlagen sich statistische oder systematische Fehler in den Konturen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$, die durch die Streuung in der kinetischen Energie oder auch durch Nichtberücksichtigung eines schwachen Peaks zustande kommen können, genauso wie die Tatsache, daß die Ansätze (31) und (32) für $E(\gamma)$ und $k(\gamma)$ gerade für große γ an ihre Grenze stoßen, in erster Linie auf die absolut bestimmten Wellenvektoren nieder, während die zugehörigen kinetischen Energien (Fig. 24) im wesentlichen unbeeinflusst bleiben.

Vergleicht man die für die Peaks 1' und 2 der parallelen Polarisierung mit der Energiekoinzidenz-Methode ermittelten Werte $E_f(\vec{k})$ mit der berechneten Bandstruktur nach Smith und Chiang⁵⁰ für verschiedene Geraden $\gamma = \text{const.}$ in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene, so findet man für die Konturen bis einschließlich 17 eV Photonenenergie, daß die Punkte gut den Verlauf der Freien-Elektronen-Parabel wiedergeben, wobei die Streuung in $\vec{k}$ mit wachsendem Winkel γ kontinuierlich zunimmt. Für $\gamma = 0$, d.h. für die Werte auf der $[110]$ -Achse, liegen die Endzustände in der Bandlücke am X-Punkt, die Streuung ist extrem klein (auf diese Werte wird im nächsten Kapitel näher eingegangen). Mit wachsendem Winkel γ entfernt man sich von diesem Bandgap, die Punkte repräsentieren dann die Freie-Elektronen-Parabel. Die Streuung in $\vec{k}$ ist für Winkel $\gamma \leq 0.2$ immer noch sehr klein ($\approx 1\%$), sie wächst dann auf etwa 6 % für die größten hier vorkommenden Winkel $\gamma \approx 0.5$, was letztlich die Überkreuzung der in Fig. 23 gezeigten Konturen der Wellenvektoren in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene verursacht. Jedoch gibt auch für diese stark streuenden Werte die durch sie hindurchgelegte Ausgleichsgerade sehr gut die Steigung der Freien-Elektronen-Parabel wieder. Genauso zeigen auch die den absolut bestimmten Wellenvektoren zugehörigen Energien $E(\gamma)$ (Fig. 24) einen durch den Ansatz (31) sehr gut beschreibbaren Verlauf. Dagegen ist bei Mitnahme der Werte für große γ bzw. für Emissionswinkel θ fernab vom Extremalwinkel θ_0 der Ansatz (32) für $k(\gamma)$ mit den geraden Termen bis 4. Potenz von γ offenbar nicht mehr ausreichend.

Letzteres gilt auch für die mit 18 eV Anregungsenergie bestimmten Konturen der Wellenvektoren in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene. In diesem Fall sind die quadratischen Terme k_2 nicht mehr negativ und die Terme k_4 deutlich größer als bei den kleineren Photonenenergien, was sich auch schon in den Konturen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ für $\hbar\omega = 18$ eV im Auftreten eines Wendepunktes andeutet. Auch hier kann der Ansatz (32) den Verlauf der Schnittlinie von $E_{\text{fi}}(\vec{k}) = \hbar\omega$ mit der Detektionsebene nicht mehr vollständig beschreiben, sodaß bei Mitnahme großer Winkel auch Terme mit γ^6 berücksichtigt oder eventuell ein anderer Ansatz gewählt werden müßte.

Die in Fig. 23 gestrichelt dargestellten Konturen für Peak 3 der parallelen Polarisation sollen hier nicht weiter diskutiert werden, da sie keinen direkten Übergängen aus dem Bereich um die [110]-Achse entsprechen. Auf sie wird in einem späteren Kapitel näher eingegangen. Die beiden aus dem Verlauf von Peak 4 resultierenden Kurven zeigen einen Verlauf mit einem Minimum auf der [110]-Achse und einem Maximum in der Nähe der eingezeichneten LK-Achse (jeweils vom gemeinsamen Ursprung Γ aus betrachtet). Auf diesen mit der speziellen Topologie der Flächen konstanter Energiedifferenz zusammenhängenden Verlauf soll nicht weiter eingegangen werden; die zugehörigen Konturen $E(\gamma)$ zeigen jedoch in der Umgebung der [110]-Achse (d.h. für kleine Winkel γ) wiederum ein nahezu parabolisches Verhalten, allerdings im Gegensatz zu allen anderen Konturen ein Minimum auf der Symmetrieachse. Dies läßt auf ein Anfangsband schließen, das auf der Symmetrieachse ebenfalls ein Minimum besitzt.

Aus den der senkrechten Polarisation entsprechenden Konturen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ erhält man als Schnittlinien der Flächen $E_{\text{fi}}(\vec{k}) = \hbar\omega$ mit der Detektionsebene von vornherein nur Kreisbogen, da durch die Beschränkung auf insgesamt drei Parameter für die Wellenvektoren in Gl. (32) nur der konstante Term k_0 als Parameter mitgenommen wird. Der damit einhergehende Fehler in $\vec{k}$ abseits der sehr genau bestimmten Extremwerte k_0 bleibt wegen des kleinen Bereiches in einem vertretbaren Rahmen. Dagegen ist bei den zugehörigen Energien durch die Variation von E_0 und E_2 der in diesem kleinen Bereich gerechtfertigte rein parabolische Verlauf sehr verläßlich.

Will man die Ergebnisse mit gerechneten Bandstrukturen oder anderen experimentell bestimmten Punkten in $E(\vec{k})$ vergleichen, so braucht man anstelle der kinetischen Energien aus Fig. 24 die zu den gleichen Wellenvektoren gehörenden Anfangs- und Endenergien. Mit der Kenntnis der Austrittsarbeit Φ_p der Probe lassen sich nach Gl. (2) aus den kinetischen Energien direkt die Endenergien $E_{\text{f}}(\vec{k})$ (bezüglich der Fermienergie E_{F}) berechnen und mit den bekannten Anregungsenergien auch die Anfangsenergien $E_{\text{i}}(\vec{k})$. Die Austrittsarbeit der Probe läßt sich aus $\hbar\omega = \Phi_p + E_{\text{kin}}(E_{\text{F}})$ direkt bestimmen, $E_{\text{kin}}(E_{\text{F}})$ ist die einer Anregung vom Fermi-niveau entsprechende kinetische Energie im Vakuum.* Auf diese Weise ergibt sich aus den Spektren für parallele Polarisation eine Austrittsarbeit der Ni(111)-Probe von 5.42 ± 0.03 eV, die Spektren mit senkrechter Polarisation liefern 5.24 ± 0.01 eV, als Austrittsarbeit des Analysators ergibt sich somit 4.64 eV. Mit diesen Werten sind in allen

* wie in Kap. 5.2 beschrieben ist auch hier zunächst die Differenz $\Delta\Phi$ der Austrittsarbeiten von Probe und Analysator abgezogen.

nachfolgenden $E(\vec{k})$ -Darstellungen die Energien auf $E_F = 0$ normiert. In Fig. 25 ist für die mit der parallelen Polarisation bestimmten Konturen 1 eine dreidimensionale Auftragung der Endenergien über den entsprechenden Konturen der Wellenvektoren in der Detektionsebene gezeigt, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die anderen Konturen hier nicht eingezeichnet. Diese Darstellung macht noch einmal deutlich, daß es mit der in dieser Arbeit vorgestellten Energiekoinzidenz-Methode erstmals möglich ist, in einem größeren Bereich des $\vec{k}$ -Raums auch abseits von Symmetrieachsen und -ebenen End- und Anfangsenergien ohne jegliche Annahmen über Endbandverläufe bzw. Anlehnungen an Bandstruktur-Rechnungen absolut und mit hoher Genauigkeit zu bestimmen.

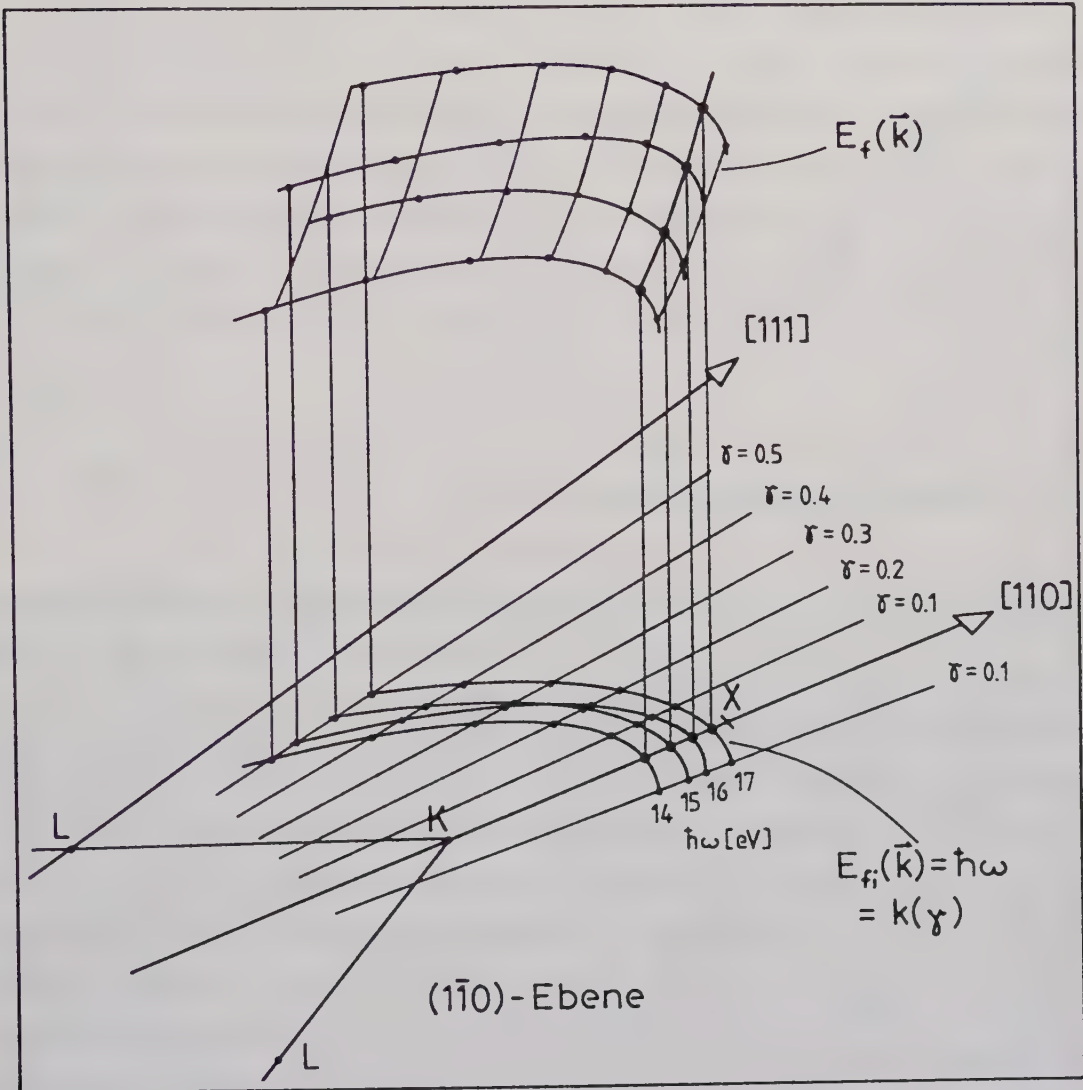


Fig. 25: Endenergien aufgetragen über den absolut bestimmten Konturen des Wellenvektors in der $(1\bar{1}0)$ -Detektionsebene, aus Gründen der Übersichtlichkeit nur für die Konturen 1 (Minoritätsband) der Spektren mit paralleler Polarisation für $\hbar\omega = 14\text{eV}$, 15 eV , 16 eV und 17 eV . Die den Schnittpunkten dieser Konturen mit den Geraden $\gamma = \text{const.}$ in der Detektionsebene entsprechenden Punkte des Endbandes zeigen die vorher diskutierte zunehmende Streuung in $\vec{k}$ mit wachsendem γ .

5.5. Diskussion der Bandstruktur auf der [110]-Symmetrieachse

Zur weiteren Diskussion der in Fig. 23 und Fig. 24 gezeigten Konturen der Wellenvektoren in der Detektionsebene ($1\bar{1}0$) und der zugehörigen kinetischen Energien (bzw. der End- und Anfangsenergien) sollen nur die Werte auf der [110]-Achse (d.h. der Schnittachse der Detektionsebene mit der (001)-Spiegelebene) betrachtet werden. Diese hätten sich auch mit der von A. Baalmann²² vorgestellten Zero-Slope-Methode bestimmen lassen, allerdings nicht mit der hier erreichten Genauigkeit. Da jene Methode als Spezialfall in der Energiekoinzidenz-Methode enthalten ist, liefert die Iteration automatisch auch die Werte θ_0 und $E_{\text{kin}}(\theta_0)$ (vgl. Kap. 2.2.5), aus denen sich mit Gl. (11) k_0 auf der [110]-Achse bestimmen läßt.

5.5.1. Vergleich mit gerechneten Bandstrukturen

In Fig. 26 sind die mit der Energiekoinzidenz-Methode ermittelten Ergebnisse, nämlich die absolut bestimmten Wellenvektoren und die dazugehörigen Energien, auf der [110]-Achse dargestellt. Aus den zunächst bekannten kinetischen Energien im Vakuum sind mit der Austrittsarbeit der Probe und der Photonenenergie die End- und Anfangsenergien berechnet und abgebildet, der Nullpunkt der Energie liegt am Ferminiveau (es ist zu beachten, daß die Energieskalen im Bereich der Anfangsbänder und der Endbänder unterschiedlich sind). Die Symbole sind wiederum die gleichen wie in den Auftragungen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$, die vollen Symbole stellen die mit der parallelen Polarisierung bezüglich der ($1\bar{1}0$)-Detektionsebene bestimmten Meßpunkte dar, die offenen sind die mit der senkrechten Polarisierung ermittelten. Zusätzlich aufgetragen sind die aus der Nickel-Bandstrukturechnung von Smith und Chiang⁵⁰ stammenden und mit dem Interpolationsschema von Smith und Mattheiss⁷⁶ berechneten Anfangs- und Endbänder. Diese Bandstrukturechnung, die auf einer von Mattheiss⁷⁷ durchgeführten APW-Rechnung basiert und zusätzlich zwei experimentellen Werten, nämlich der Magnetonzahl von 0.56 des Bohrschen Magnetons und dem Energieeigenwert des L_2' -Niveaus, angepaßt ist, ist die zur Zeit verlässlichste, wenn auch insbesondere im Bereich der d-Bänder noch merkliche Diskrepanzen zu experimentellen Werten auftreten.

Da die Konturen 1 und 2 (Kreise bzw. Quadrate) für parallele Polarisierung in $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ flach verlaufen und außerdem bei den kleineren Photonenenergien die Werte im Bereich des

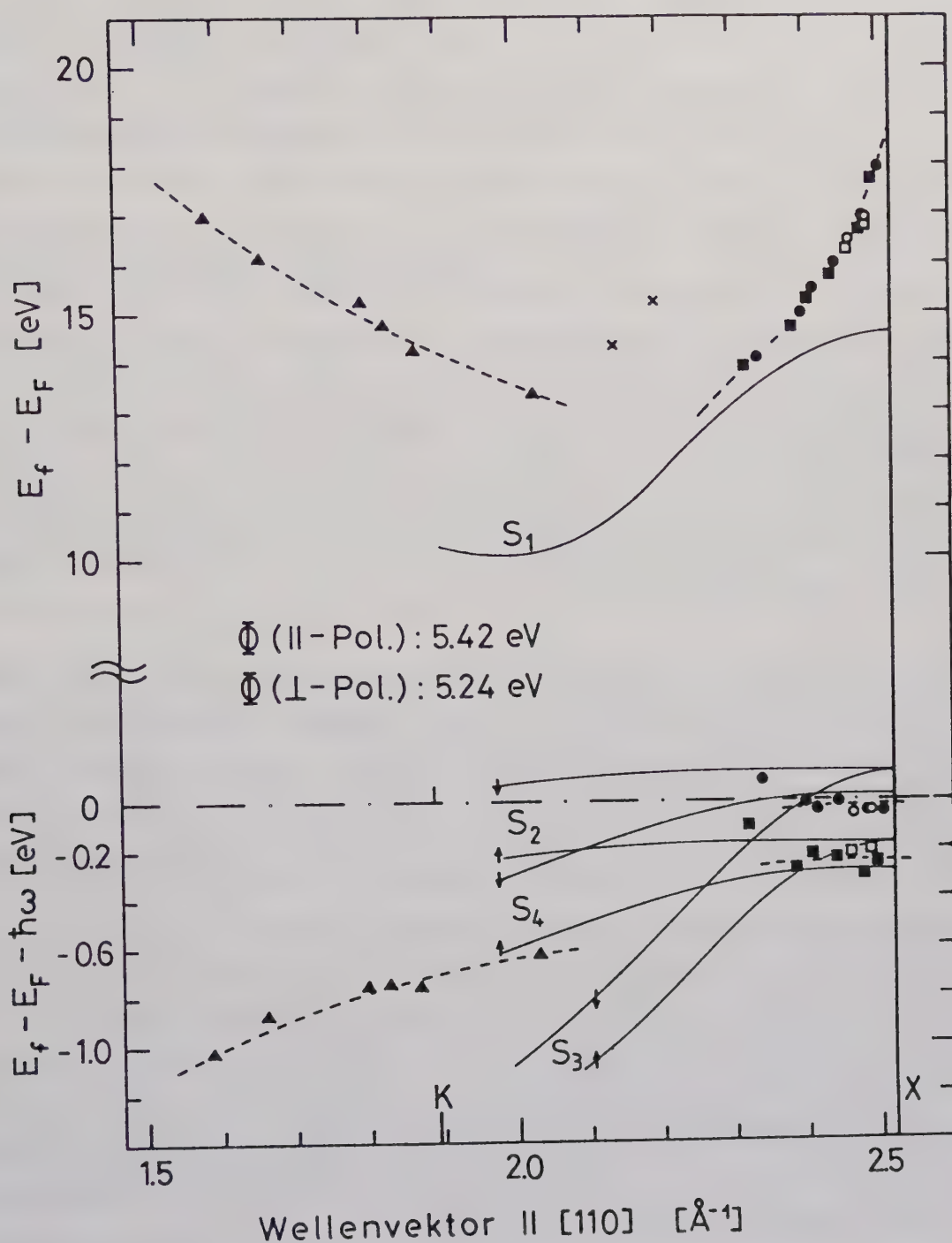


Fig. 26: End- und Anfangsenergien zu den absolut bestimmten Wellenvektoren auf der [110]-Achse. Die Symbole entsprechen denen in $E_{kin}(\sin\theta)$. Volle Symbole: parallele Polarisation, offene Symbole: senkrechte Polarisation bezüglich (110).

Maximums wegen des Abschneidens durch die Fermifunktion teilweise nicht bei der Iteration berücksichtigt werden, ist in diesen Fällen das Minimum der R-Faktors bei

Variation des Parameters k_0 sehr flach,* mithin der Unsicherheitsbereich für die den Maxima entsprechenden Wellenvektoren k_0 auf der [110]-Achse relativ groß. Er kann im ungünstigsten Fall bis zu 1 % des Wertes ausmachen. Dagegen ist der Fehler in der dem Extremwert entsprechenden kinetischen Energie E_0 mit maximal 0.2 % (d.h. etwa 30 meV) vertretbar klein.

Trotz der Unsicherheit in k_0 liefert die Energiekoinzidenz-Methode jedoch auch für diese beiden Konturen, die den in Fig. 16 nahe der Fermienergie liegenden schwach dispergierenden Peaks entsprechen, einen bemerkenswert gut bestimmten Verlauf von Endband und Anfangsbändern, weil auch die weit von dem dem Extremum entsprechenden Emissionswinkel θ_0 entfernt liegenden Winkel die Kontur $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ im Vakuum und $k(\gamma)$ und $E(\gamma)$ im Kristall mitbestimmen. Die Meßpunkte für die beiden sehr flach verlaufenden Anfangsbänder zeigen die erwähnte Streuung der Energielagen, der Verlauf der Bänder wird jedoch hinreichend genau wiedergegeben, gleiches gilt für die Größe der Austauschspaltung, die etwa 0.22 eV beträgt.

Zur Festlegung, welches der drei auf der $\Sigma(S)$ -Achse zwischen K und X in der Nähe der Fermienergie liegenden Anfangsbänder für diese Übergänge verantwortlich ist, können die optischen Auswahlregeln herangezogen werden. Wie in Kap. 2.1.1 dargelegt, ist für die parallele Polarisation, bei der das Vektorpotential $\vec{A}$ des Lichtes in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene liegt und je nach Einfallswinkel eine mehr oder weniger große Komponente in [001]- oder [110]-Richtung hat, auf der [110]-Achse (abgesehen von den bei größerer Bindungsenergie liegenden Σ_1 -Zuständen) nur eine Anregung aus dem Σ_3 -Band für $\vec{A}||[001]$ nach den nicht-relativistischen Auswahlregeln erlaubt. Der Vergleich mit der Bandstruktur⁵⁰ legt jedoch die Vermutung nahe, daß es sich bei den beiden austauschgespaltenen Anfangsbändern um die mit Σ_4 -Symmetrie handelt. Die Lage des Minoritätsbandes in unmittelbarer Nähe des X-Punktes bei etwa 40 meV Bindungsenergie wird durch Experimente von Heimann et al.⁵¹, die für $X_2(1)$ ebenfalls -0.04 eV (bez. E_F) angeben, bestätigt. Die Lage der Bänder mit Σ_2 - und Σ_3 -Symmetrie, die am X-Punkt zu X_5 entartet sind, schätzen sie dagegen für den unbesetzten Minoritätsspin-Zustand zu +0.23 eV ab.

Gegen die Tatsache, daß den Peaks 1 und 2 die Anfangszustände mit Σ_3 -Symmetrie zugrundeliegen, spricht neben der von der gerechneten Bandstruktur und den Experimenten

* hierbei geht der numerische Aufwand der Iteration enorm in die Höhe, da sowohl bei der Wahl der Startparameter als auch bei der Schrittweite besondere Sorgfalt angebracht ist, um überhaupt einen verlässlichen Wert für k_0 zu erhalten

gefestigten Tatsache, daß das Minoritätsband am X-Punkt deutlich oberhalb E_F liegt, auch die große Dispersion der Σ_3 -Zustände längs der [110]-Achse. Diese hohe Dispersion zusammen mit der bei Nickel sehr großen intrinsischen Linienbreite und die vermutlich kleine Übergangswahrscheinlichkeit sind die Ursache dafür, daß der Σ_3 -Zustand keine sichtbaren Beiträge im Spektrum liefert. Dies wird durch Experimente an Kupfer bestätigt²¹, bei denen der erlaubte Übergang aus dem Σ_3 -Zustand trotz der geringeren Linienbreite nur einen relativ kleinen Peak im Spektrum erzeugt.

Die experimentell gefestigte Tatsache, daß das Minoritätsband in der Nähe des X-Punktes unbesetzt ist, gilt auch für den Σ_2 -Zustand. Darüberhinaus ist eine Anregung aus dem Σ_2 -Zustand in das Σ_1 -Endband innerhalb der gesamten $(1\bar{1}0)$ -Ebene ohnehin verboten und das noch für die äquivalenten Kupfer-Spektren gebrauchte Argument, daß der Übergang beiderseits der Ebene für $\vec{A}||[001]$ erlaubt ist und die Strukturen wegen der endlichen Winkelauflösung des Analysators im Spektrum auftreten, kann im vorliegenden Fall wegen der sehr kleinen Winkelakzeptanz des Analysators nicht standhalten.

Ein weiteres gewichtiges Argument, das gegen eine Anregung aus Σ_2 und Σ_3 gleichermaßen spricht, ist die Tatsache, daß man am X-Punkt, wo beide Zustände zum X_5 entartet sind und ein Übergang von diesem X_5 -Zustand in den X_5' -Endzustand (Gap-Unterkante) erlaubt wird, eine drastische Intensitätszunahme des betreffenden Peaks beobachten müßte, dies jedoch in den entsprechenden Spektren bei 17 eV und 18 eV Photonenenergie nicht auftritt.

Eine Anregung aus dem Σ_4 -Zustand in den Σ_1 -Endzustand, die für die parallele Polarisation nicht nur auf der Σ -Achse und am X-Punkt, sondern innerhalb der ganzen $(1\bar{1}0)$ -Ebene und auch beiderseits dieser Ebene nach den nichtrelativistischen Auswahlregeln verboten ist, könnte aus folgenden Gründen doch einen Beitrag liefern: wäre der Polarisationsgrad des zur Anregung verwendeten Lichtbündels wegen des endlichen sagittalen Öffnungswinkels nicht 100 %, so könnte der geringe Anteil von Polarisation in $[1\bar{1}0]$ -Richtung für eine Anregung aus dem Σ_4 -Zustand mit hoher Übergangswahrscheinlichkeit sorgen, auf der anderen Seite könnte auch die Spin-Bahn-Wechselwirkung als Ursache in Frage kommen. Es läßt sich unter Zuhilfenahme der Polarisationscharakteristik der Synchrotronstrahlung und der Größe des Lichtbündels auf der Probe abschätzen, daß der erstgenannte Effekt nicht zu einem sichtbaren Beitrag im Spektrum führt. Es ist demzufolge als gesichert anzusehen, daß das Auftreten der Peaks 1 und 2 im Spektrum auf die nicht zu vernachlässigende Spin-Bahn-Wechselwirkung zurückzuführen ist. Diese sorgt dafür, daß die nichtrelativistischen

Auswahlregeln ihre strenge Gültigkeit verlieren^{78,79} und symmetrie-verbotene Übergänge erlaubt werden können. Insbesondere wird durch sie die Entartung an Überkreuzungspunkten von Bändern aufgehoben und es erfolgt eine Absenkung bzw. Anhebung um die halbe Größe der Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie. Im vorliegenden Bereich trifft dies für die Kreuzungspunkte der Σ_3 - und Σ_4 -Bänder zu. Im Falle von Kupfer hat A. Baalmann²² mit Hilfe der Zero-Slope-Methode gezeigt, daß die von der Kernladungszahl Z abhängige Spin-Bahn-Wechselwirkung auch bei den relativ leichten d-Metallen merklich in Erscheinung tritt. Neben der Σ_3 - Σ_4 -Hybridisierung konnte er auch die Aufhebung der Entartung von Σ_2 und Σ_3 am X-Punkt (X_5) und die damit verbundene Absenkung des Σ_3 -Maximums nachweisen. Auch im vorliegenden Fall des Nickel sorgt die Spin-Bahn-Kopplung für eine Hybridisierung der Zustände. Die damit verbundene Symmetrierniedrigung durch Berücksichtigung des Spins wird formal mit den Doppelgruppen behandelt. In der relevanten Doppelgruppe $\overline{C}_{2v}$ erhalten alle Darstellungen Σ_i der Einfachgruppe die gemeinsame Darstellung Σ_5 , nach der auch in paralleler Polarisation der nichtrelativistisch verbotene Übergang aus dem Σ_4 -Zustand erlaubt wird⁷⁹. Da für diesen Übergang das Matrixelement sehr groß ist, weist der entsprechende Peak im Photoemissions-Spektrum auch bei der 'falschen' parallelen Polarisation eine höhere Intensität auf als der nichtrelativistisch erlaubte Übergang $\Sigma_3 \rightarrow \Sigma_1$. Das Auftreten des Σ_4 -Peaks in paralleler Polarisation wurde auch von Dietz und Himpsel²¹ für senkrechte Emission aus Cu(110) - wenn auch in schwächerer Form - beobachtet.

Das diesem Übergang zugrundeliegende absolut bestimmte Endband zeigt trotz der oben diskutierten Schwankungen in der Angabe des Wellenvektors k_0 auf der [110]-Achse einen sehr 'glatten' Verlauf und kann als zuverlässige $E(\vec{k})$ -Kurve angesehen werden. Sie weist jedoch eine erhebliche Abweichung gegenüber dem von der berechneten Bandstruktur⁵⁰ vorgegebenen Endband auf, die bei Annäherung an den X-Punkt maximal wird. Auf diese mit der Dämpfung der Wellenfunktionen zusammenhängende Problematik soll im folgenden Kapitel näher eingegangen werden.

Die größte Genauigkeit sowohl in k_0 als auch in E_0 weist das in Fig. 26 durch die Dreiecke gekennzeichnete absolut bestimmte Anfangs- und Endband auf der [110]-Achse auf. Diese mit der Energiekoinzidenz-Methode bestimmten Punkte entsprechen dem in Fig. 16 ebenfalls durch die Dreiecke markierten Peak 3, der zwar bei den höheren Photonenenergien nicht sehr intensiv ist, dafür jedoch für alle Photonenenergien eine starke Dispersion zeigt. Aus diesem Grunde werden auch die Anpassungen der iterativ bestimmten Konturen $E_{kin}(\sin\theta)$ an die Meßwerte sehr zuverlässig. Der Fehler in dem dem Extremwert entsprechenden

Wellenvektor k_0 beträgt maximal 0.3%, der gleiche Wert ergibt sich auch für die entsprechende kinetische Energie E_0 . Die Angabe der Genauigkeit bezieht sich aber nicht nur auf die beiden Werte für das Extremum von $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$, d.h. für die in Fig. 26 gezeigten Punkte, sondern selbstverständlich auf die gesamten Konturen $k(\gamma)$ und $E(\gamma)$, so wie sie in Fig. 23 und Fig. 24 gezeigt sind.

Es fällt sofort auf, daß das Endband auf der [110]-Achse eine negative Steigung hat, d.h. die kinetische Energie nimmt mit wachsenden reduzierten Wellenvektoren $\vec{k}_{0,\text{red}}$ auf der $\Sigma(\text{S})$ -Achse ab. Dieses Verhalten kann nur erklärt werden, wenn man den optischen Übergängen andere Wellenvektoren $\vec{k}_0$ zugrundelegt, deren Ursprung Γ nicht der gleiche ist, der dem in Fig. 26 dargestellten Ausschnitt der Brillouinzone entspricht. Es handelt sich hierbei also um an anderer Stelle im $\vec{k}$ -Raum erfolgte direkte Übergänge, die durch einen Oberflächenumklapp-Prozeß³⁹, also durch Addition eines bestimmten reziproken Oberflächen-Gittervektors $\vec{G}_t$, zu einer Emission im untersuchten Winkelbereich führen (vgl. Kap. 2.1.2). Auf die Festlegung des entsprechenden Ortes im $\vec{k}$ -Raum und des relevanten Oberflächen-Gittervektors wird in Abschnitt 5.5.3 eingegangen.

In Fig. 26 sind noch zwei weitere durch Kreuze markierte Werte eingetragen, die mit der Energiekoinzidenz-Methode bestimmt wurden. Sie entsprechen den in den Spektren mit paralleler Polarisation mit sehr kleiner Intensität und hoher Linienbreite auftretenden Peaks 4 für 17 eV und 18 eV. Die entsprechenden Konturen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ zeigen zwar ein deutliches Minimum, doch sind die daraus bestimmten Werte k_0 und E_0 auf der [110]-Achse nicht als gesichert anzusehen, da das Minimum sowohl am unteren Ende der Energieintervalls als auch am oberen Ende der prinzipiell möglichen Emissionswinkel θ liegt. Dies kann bedeuten, daß die eigentlichen Minima bei kleineren kinetischen Energien und größeren Werten k_0 liegen, für die wegen der Totalreflexion keine Emission mehr möglich ist. Die in Fig. 26 gezeigten Meßpunkte für das Endband müßten aus diesen Gründen vermutlich auf dem aus den Peaks 1 und 2 absolut bestimmten Endband liegen. In diesem Falle deutet die Lage der Punkte für den Anfangszustand darauf hin, daß es sich um eine für $\vec{A} \parallel [110]$ auch nichtrelativistisch erlaubte Anregung aus dem höherenergetischen Σ_1 -Zustand handelt. Eine genaue Festlegung ist jedoch aus den genannten Gründen nicht möglich.

Dagegen sind die Peaklagen in den mit senkrechter Polarisation gemessenen Spektren (Fig. 17 (a-g)) wegen deren hoher Intensität sehr genau bestimmt. Da jedoch zur iterativen Bestimmung der Konturen $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ im Vakuum und $k(\gamma)$ und $E(\gamma)$ im Kristall jeweils nur drei Meßpunkte zur Verfügung stehen, ist auch die aus den Extremwerten bestimmte

Dispersion auf der [110]-Achse mit einer Unsicherheit in k_0 von etwa 2% behaftet, die Genauigkeit in der Angabe von E_0 liegt dagegen bei 0.2%. Die auf diese Weise mit den Werten für 16.5 eV und 17 eV Anregungsenergie bestimmten Endzustände liegen sehr gut auf dem mit der parallelen Polarisation bestimmten Endband. Auch für die Anfangsbänder liegen die mit der senkrechten Polarisation absolut bestimmten Punkte in dem Bereich der mit paralleler Polarisation bestimmten Σ_4 -Zustände. Es handelt sich hierbei ebenfalls um das Σ_4 -Band, aus dem jetzt auch nach den nichtrelativistischen Auswahlregeln mit einer Polarisation $\vec{A} \parallel [1\bar{1}0]$ eine Anregung in das Σ_1 -Endband mit sehr hoher Übergangswahrscheinlichkeit erfolgen kann. Die 'Aufweichung' der Auswahlregeln durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung zeigt deshalb wenig Auswirkungen auf den Bandverlauf und die Übergangswahrscheinlichkeit solange nicht eine Überkreuzung mit dem Σ_3 -Band vorliegt. Die Bindungsenergien von 65 meV (bei 16.5 eV) bzw. 50 meV (bei 17 eV) für den Minoritätsspin und 225 meV bzw. 215 meV für den Majoritätsspin für Wellenvektoren in der Nähe des X-Punktes werden durch die Experimente von Heimann et al.⁵¹ bestätigt.

Die so für die senkrechte Polarisation auf der $\Sigma(S)$ -Achse bestimmte Austauschspaltung von 162 ± 3 meV liegt deutlich unter der mit paralleler Polarisation bestimmten (220 meV) und unter den mit senkrechter Polarisation bei tiefen Temperaturen (120 K) unter senkrechter Emission an Ni(110) gefundenen Werten von etwa 190 meV³⁴. Die Diskrepanz zu den letzteren beruht teilweise darauf, daß die Maxima der Minoritäts- und Majoritätspeaks mit wachsender Temperatur zunächst energetisch zusammenschieben, ein Verhalten, das auch durch neuere Spinspiralen-Theorien⁸⁰ für Temperaturbereiche weit unterhalb T_C gestützt wird. So findet J. Würtenberg³⁴ in Normalemission von Ni(110) bei $T = 120$ K Werte zwischen 185 meV und 193 meV, dagegen schon bei Zimmertemperatur einen deutlich kleineren Wert, der sich aus dem im Spinspiralen-Formalismus relevanten Parameter β ($=23$ bei Zimmertemperatur und $\hbar\omega = 16.8$ eV) bestimmen läßt und 181 meV beträgt. Die hier mit der Energiekoinzidenz-Methode bestimmte Austauschspaltung bei Zimmertemperatur von 162 ± 3 meV bestätigt diese Tendenz und auch den von Heimann et al.⁵¹ ebenfalls bei Zimmertemperatur ermittelten Wert von 170 meV. Die Tatsache, daß die Werte trotz Berücksichtigung der endlichen Temperatur noch unter den erwarteten 170 meV bis 180 meV liegen, hängt mit der mittleren freien Weglänge der Elektronen zusammen. Die oben zitierten Werte wurden in senkrechter Emission von Ni(110) gefunden. Die hier vorliegenden Werte auf der [110]-Achse entsprechen jedoch Emissionswinkeln zwischen 54° und 57° . Damit verbunden ist eine geringere Austrittstiefe, der Einfluß der Oberflächen-Atomlagen wird stärker. Die damit einhergehende hier beobachtete Reduktion der Austauschspaltung wird auch durch die von J. Würtenberg durchgeführten

Ni(110)-Normalemissions-Spektren bestätigt, die mit wachsender kinetischer Energie und der damit zusammenhängenden geringeren Austrittstiefe⁴¹ eine Verringerung der Austauschspaltung ergeben, jedoch in weit geringerem Maße als dies hier durch den großen Emissionswinkel verursacht wird. Auch in den Arbeiten von Wang und Freeman⁸¹ wird für die Oberfläche eine Abnahme der Magnetisierung angegeben, während E. Kisker⁸² mit spinaufgelösten Experimenten eine Zunahme der Magnetisierung an der Oberfläche findet. Eine entgültige Klärung dieser Diskrepanzen kann hier jedoch nicht gegeben werden.

Der große Wert der Austauschspaltung von 220 meV, der sich aus den mit der parallelen Polarisation bestimmten Anfangsbändern auf der [110]-Achse ergibt, läßt sich damit begründen, daß in den durch die Spin-Bahn-Kopplung verursachten hybridisierten Σ_3 - Σ_4 -Wellenfunktionen der Anteil der t_{2g} -Wellenfunktionen, für die im nichtrelativistischen Grenzfall eine wesentlich größere Austauschspaltung (z.B. 340 meV für X_5') gefunden wird, gegenüber den reinen e_g -Wellenfunktionen stärker ins Gewicht fällt als im Falle der senkrechten Polarisation.

5.5.2. Übergänge in das Bandgap am X-Punkt

Wie im letzten Abschnitt angesprochen, weist das im Falle paralleler Polarisation aus Peak 1 und 2 und im Falle der senkrechten Polarisation bei 16.5 eV und 17 eV Photonenenergie absolut bestimmte Endband auf der [110]-Achse eine erhebliche Diskrepanz zu dem von der Bandstruktur-Rechnung gegebenen auf. Die Differenz wächst mit steigenden Photonenenergien bzw. mit wachsendem k_0 auf der Symmetrieachse und wird am X-Punkt maximal. Der Grund für diese Abweichung liegt in der Tatsache, daß in der Einteilchen-Bandstruktur-Rechnung nur mit ungedämpften Blochwellen gearbeitet wird und man durch das gitterperiodische Potential am Rand einer Brillouinzone (also im vorliegenden Falle am X-Punkt) eine Bandlücke von der doppelten Größe dieses Potentials erhält, innerhalb derer keine Zustände existieren. Die Annahme ungedämpfter Blochwellen für die Endzustände ist jedoch nicht haltbar und wird durch Experimente eindeutig widerlegt. Die angeregten Elektronen erfahren vielmehr je nach kinetischer Energie eine mehr oder minder starke Streuung und man kann ihnen eine mittlere freie Weglänge im Kristall zuordnen. Seah und Dench⁴¹ haben gezeigt, daß man für die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der Energie nahezu materialunabhängig eine universelle Kurve erhält, die bei etwa 50 eV ein Minimum besitzt. Aus dieser Kurve ergibt sich für den hier relevanten Fall von etwa 15 eV kinetischer Energie eine mittlere freie Weglänge von etwa 3 Atomlagen, d.h. rund 10 Å. Dies zeigt, daß

man in diesem Photonenenergiebereich noch sehr oberflächen-sensitiv ist.

Wie schon zu Anfang diskutiert, läßt sich die Dämpfung formal durch einen Ansatz mit einem Imaginärteil W des Potentials und einem Imaginärteil $\vec{\kappa}$ des Wellenvektors einführen. In den meisten Fällen wird in W nur die Fourierkomponente mit $\vec{G} = 0$ berücksichtigt. Man spricht dann vom sogenannten 'optischen Potential', das insbesondere in der LEED-Theorie eine wichtige Rolle spielt. Die experimentell gefundenen Werte für dieses optische Potential schwanken jedoch selbst für das gleiche Material teilweise beträchtlich^{83,22}. Mit dem obigen Ansatz und der i.a. erfüllten Annahme, daß $W^2 \ll (E_{\text{kin}} + V_0)^2$ (V_0 ist das innere Potential), läßt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der mittleren freien Weglänge Λ und W herleiten⁴². Die Berücksichtigung der Dämpfung der Bloch-Wellenfunktionen führt zu einer 'Ausschmierung' der durch das Gitterpotential V_G hervorgerufenen Bandlücke am Zonenrand, so wie es bei Vernachlässigung der Orthogonalisierung und Hybridisierung mit den 3d-Zuständen in Fig. 3a zu sehen ist. Diese Vernachlässigung ergibt eine 'symmetrische' Bandlücke, bei der sowohl die Freie-Elektronen-Parabel als auch die mit Dämpfung berechneten Endzustände durch die Mitte der Bandlücke laufen.

Die in Fig. 27 dargestellte Bandlücke am X-Punkt (mit den ungedämpften Endzuständen aus der Bandstruktur-Rechnung von Smith und Chiang⁵⁰) enthält dagegen die Wechselwirkung mit den 3d-Zuständen. Im vorliegenden Fall hat die Gap-Unterkante die Symmetrie X_5' , die -Oberkante die Symmetrie X_1 . Da die 3d-Zustände keine Wellenfunktionen mit X_5' -Symmetrie enthalten, ergibt sich in diesem Fall nur eine kleine Pseudopotential-Aufspaltung $V_{G_{220}}$, so wie man sie auch bei einfachen Metallen (z.B. Natrium) findet.

Dagegen hat das tiefstliegende 3d-Band am X-Punkt die Symmetrie X_1 , also die gleiche wie die Oberkante der Bandlücke. Der Überlapp der Wellenfunktionen und die immer zu erfüllende Orthogonalität der Wellenfunktionen gleicher Symmetrie verursacht in diesem Fall eine große asymmetrische Aufspaltung, die zu einer Bandlücke der Größe $2 \cdot V_G = 3.75$ eV führt. Die Parabel der freien Elektronen verläuft demzufolge nicht mehr durch die Mitte dieser Bandlücke, sondern trifft den X-Punkt nur knapp oberhalb der Gap-Unterkante und schneidet sogar das entsprechende Endband. Die sich aus den von der Bandstruktur-Rechnung gegebenen Energien von Unterkante und Oberkante der Bandlücke (14.7 eV bzw. 22.2 eV) ergebende Diskrepanz zwischen der Mitte dieser Bandlücke bei 18.45 eV und der Energie der freien Elektronen am X-Punkt von 15.15 eV (in beiden Fällen auf E_F bezogen) beträgt also 3.3 eV.

Die Frage war nun, wie diese extrem 'asymmetrische' Bandlücke unter Berücksichtigung der

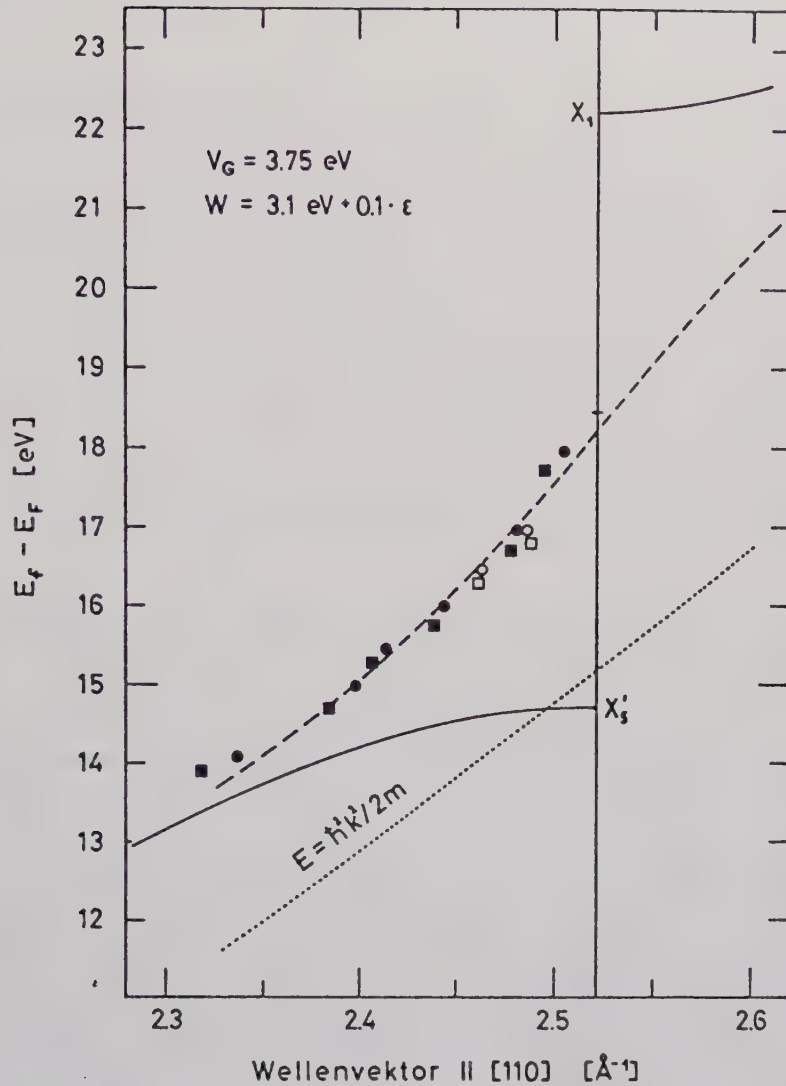


Fig. 27: Verlauf des Σ_1 -Endbandes im Bereich des X-Punktes. Die durchgezogene Linie gibt die ungedämpften Endzustände wieder, die Freie-Elektronen-Parabel ist durch Punkte dargestellt. Die absolut bestimmten Meßpunkte werden durch den mit $V_{220} = 3.75 \text{ eV}$ und $W = 3.1 \text{ eV} + 0.1 \cdot \epsilon$ berechneten (gestrichelten) Endbandverlauf mit Dämpfung gut wiedergegeben, ϵ ist die Energie relativ zur Gap-Mitte.

Dämpfung aussehen würde. Die in Fig. 27 gezeigten Meßpunkte, mit der Energiekoinzidenz-Methode absolut bestimmt aus den mit paralleler und senkrechter Polarisation gemessenen Spektren, zeigen eindeutig, daß das Endband von der durch die Hybridisierung mit den 3d-Wellenfunktionen verursachten Asymmetrie praktisch nichts mehr spürt. Vielmehr ergibt sich wieder ein nahezu 'symmetrischer' Verlauf, jedenfalls soweit es mit den verfügbaren Photonenenergien, mit denen man gerade den X-Punkt erreicht, gesagt werden kann. Es ist zu erwarten, daß das Endband auch oberhalb der Gap-Mitte, also bei Wellenvektoren größer

als Γ -K-X, einen entsprechenden 'spiegelsymmetrischen' Verlauf zeigt und damit die in Fig. 3a gezeigte Form ($V_G \neq 0$, $W \neq 0$) annimmt. Dies wird durch die Messungen von A. Baalmann²² untermauert, der mit seiner Zero-Slope-Absolutmethode das entsprechende Endband von Kupfer von unterhalb des X-Punktes bis weit oberhalb desselben ausgemessen hat und ein ähnliches Verhalten findet. Auch den in Fig. 27 zu sehenden Effekt, daß die Freie-Elektronen-Parabel stets unterhalb des Endbandes verläuft, findet er in gleicher Weise. Dagegen kann ein von Heimann et al.⁵¹ mit einer Quasi-Absolutmethode bestimmter Endbandverlauf, der bis zum X-Punkt dem Endband ohne Dämpfung folgt und dann am X-Punkt einen scharfen Knick in die Bandlücke hinein ergibt, sicher ausgeschlossen werden. Vielmehr weisen die in Fig. 27 gezeigten Punkte schon bei Wellenvektoren viel kleiner als der Wellenvektor des X-Punktes deutliche Abweichungen vom ungedämpften Endband auf, sodaß eine Annäherung durch eine Parabel mit geeigneten Werten für V_0 und einer effektiven Masse $m^* \neq m$ geeigneter wäre als eine Nichtberücksichtigung der Dämpfung.

Die Meßpunkte in Fig. 27 stimmen ausgezeichnet überein mit einem unter Berücksichtigung der Dämpfung berechneten Endbandverlauf mit einem 'effektiven' Gitterpotential $V_G = 3.75$ eV ($= V_{220}$) und einem optischen Potential $W = 3.1$ eV + $0.1 \cdot \epsilon$.^{*} Aus diesem Wert W erhält man für $E_f \simeq 25$ eV (bei $\hbar\omega = 16$ eV) eine mittlere freie Weglänge von etwa 3.5 Å. Es zeigt sich also, daß die Dämpfung beschreibende optische Potential einen deutlich größeren Wert annimmt als das aus der 'universal curve' abgeschätzte $W_{uc} = 1.2$ eV + $0.1 \cdot \epsilon$ ^{42,34}. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Nickel ist dementsprechend viel kleiner als die sich aus W_{uc} ergebenden 10 Å. Ein Vergleich mit dem von A. Baalmann²² für Kupfer angegebenen Wert $W < 0.5$, der eine mittlere freie Weglänge von etwa 20 Å ergibt, zeigt zudem, daß die hier zugrundeliegende Elektron-Elektron-Streuung in Nickel weitaus größer ist als in Kupfer, was durch die viel höhere Zustandsdichte an der Fermienergie erklärt wird. Weiterhin wird deutlich, daß bei der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Nickel mittels Photoemissions-Experimenten bei Anregungsenergien zwischen 10 eV und 20 eV infolge der geringeren Austrittstiefe stärkere Effekte von der Oberfläche zu erwarten sind als bei Kupfer.

* Die Voraussetzungen eines parabolischen Anfangsbandes und eines 'nearly free electron'-Endbandes sind die gleichen wie in Fig. 3a, ϵ ist die Energie relativ zur Mitte der Bandlücke.

5.5.3. Oberflächen-Umklapp

Wie schon im Abschnitt 5.5.1 angesprochen, kann man den in Fig. 26 gezeigten Verlauf des durch die Dreiecke repräsentierten Endbandes nur erklären, wenn man dem Ort der Anregung reduzierte Wellenvektoren zugrundelegt, die ihren Ursprung Γ in einer anderen als der gezeigten Brillouinzone haben. Die angeregten Elektronen mit den Wellenvektoren $\vec{k}$ erhalten bei der Emission durch Addition eines reziproken Oberflächen-Gittervektors $\vec{G}_t$ eine Tangentialkomponente des Wellenvektors im Vakuum $\vec{\kappa}_t = \vec{k}_t + \vec{G}_t$ (3). Dies wird als Oberflächen-Umklapp³⁹ bzw. 'secondary cone emission' (Mahan³⁰) bezeichnet.

In der nachfolgenden Auswertung wird nicht wie im Falle aller vorher diskutierten direkten Übergänge im Bereich um die [110]-Achse die für die Energiekoinzidenz-Methode erforderliche Spiegelsymmetrie bezüglich der (001)-Ebene ausgenutzt. Sie liegt zwar den in Fig. 23 gestrichelt gezeigten Konturen zugrunde, doch dient sie lediglich der genaueren Bestimmung von E_0 und θ_0 der Extremwerte, der Verlauf der Konturen beiderseits der Achse hat zunächst keine Relevanz. Die folgenden Überlegungen stützen sich also nur auf die mit E_0 und θ_0 bestimmten Tangentialkomponenten $\vec{k}_{0,t}$ der Wellenvektoren für die Extrema.

Es gilt nun einerseits den Ort der Anregung in der $(1\bar{1}0)$ -Detektionsebene festzulegen, andererseits den reziproken Oberflächen-Gittervektor zu ermitteln, der für die Emission in den beobachteten Richtungen sorgt. Die hier durchgeführte Auswertung der Winkelabhängigkeit mit der Energiekoinzidenz-Methode liefert bezüglich Punkt eins ein entscheidendes Kriterium, legt sie doch den Ort der Anregung innerhalb der $(1\bar{1}0)$ -Ebene dergestalt fest, daß wiederum eine Spiegelsymmetrie bezüglich einer bestimmten Kristallebene zur Anwendung kommt. Andernfalls würden sich nämlich mit den Ansätzen (30) und (31) die über das Brechungsgesetz damit verknüpften Konturen $E_{kin}(\sin\theta)$ im Vakuum nicht in der gezeigten Weise den experimentellen Werten $E_{kin}(\sin\theta)$ anpassen lassen. Die in Frage kommenden, die $(1\bar{1}0)$ -Ebene schneidenden, Spiegelebenen sind die (001)-Ebene, die auch für die untersuchten direkten Übergänge relevant ist, und die (110)-Ebene, die die Detektionsebene längs der Γ -X-Achse (= Δ -Achse) schneidet.

In Fig. 28 ist die $(1\bar{1}0)$ -Detektionsebene mit dem Verlauf der Endbänder (ohne Berücksichtigung der Dämpfung) für $E_f = 20$ eV gezeigt, die aus den Freien-Elektronen-Kugeln mit $\vec{k} = 2.29 \text{ \AA}^{-1}$ und den aus der Bandstruktur-Rechnung von Smith und Chiang⁵⁰

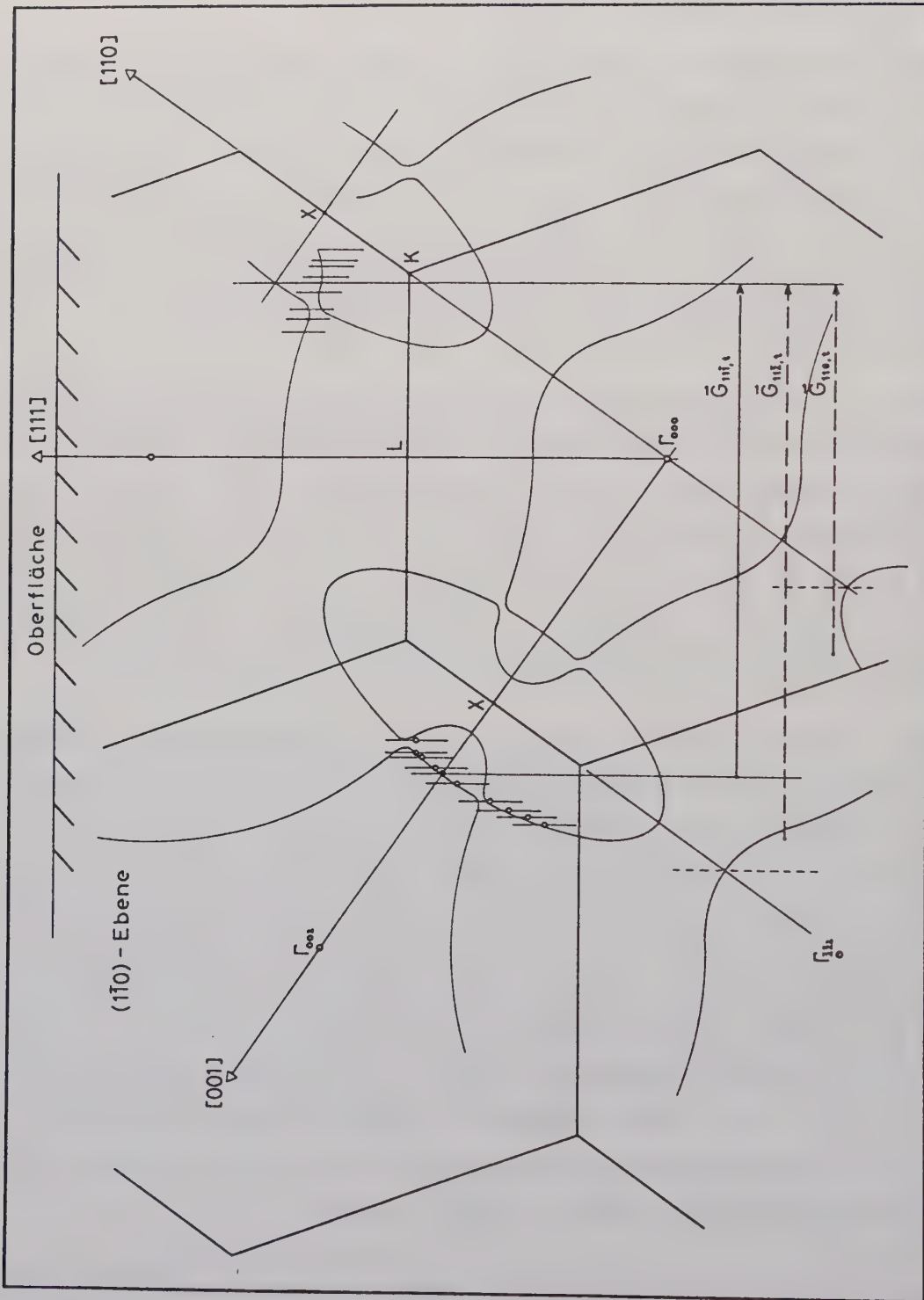


Fig. 28: Lage der Brillouinzone in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene und Verlauf der Endbänder (ohne Dämpfung) für $E_f \approx 20$ eV (Erläuterungen siehe Text), des weiteren die über den Oberflächen-Umklapp bestimmten Punkte und die ebenfalls im Text diskutierten reziproken Oberflächen-Gittervektoren.

entnommenen Bandlücken an den Zonenrändern konstruiert sind. Darin ist zu erkennen, daß eine Anregung von der den Punkt $\Gamma_{\bar{2}\bar{2}2}$ enthaltenden $\Gamma K X$ -Achse nicht in Frage kommt, da der zur Emission unter dem eingezeichneten $\vec{\kappa}_{0,t}$ notwendige reziproke Oberflächen-Gittervektor größer sein müßte als der maximal mögliche $\vec{G}_{11\bar{2},t}$ und ein Umklapp, zu dem zwei reziproke Oberflächen-Gittervektoren beitragen, eine verschwindend kleine Wahrscheinlichkeit besitzt. Zudem setzt sich für diesen Fall der Wellenvektor aus den beiden Wellenvektoren $\vec{k}_0$ um Γ_{000} und $\vec{k}_0'$ um Γ_{002} zusammen, d.h. die Gruppengeschwindigkeit ist parallel $[\bar{1}\bar{1}0]$ von der Oberfläche weg in das Innere des Kristalls gerichtet und dementsprechend eine Emission ins Vakuum nicht zu erwarten. Es bleibt als einzige Möglichkeit für den Ort der Anregung der Bereich um die $[001]$ -Achse (= ΓX -Achse), die die Schnittlinie der $(\bar{1}\bar{1}0)$ -Detektionsebene mit der (110) -Spiegelebene darstellt. Neben der gegebenen Spiegelsymmetrie sind in diesem Fall die Wellenvektoren zur Oberfläche hin gerichtet und es ist deshalb auch eine Emission ins Vakuum möglich. Allerdings tritt wegen des relativ großen Winkels mit der Oberflächen-Normalen für alle mit den verfügbaren Photonenenergien zwischen 14 eV und 18 eV erreichbaren Endenergien Totalreflexion auf, sodaß eine direkte Emission (primary cone emission) nicht stattfinden kann und demzufolge eine Emission mit Oberflächen-Umklapp (secondary cone emission) begünstigt wird.

Bei der Festlegung des für die Emission unter den beobachteten Winkeln relevanten Oberflächen-Gittervektors $\vec{G}_t$, der durch die Projektion eines Volumen-Gittervektors $\vec{G}$ auf die Oberfläche (111) gegeben ist, stellt die Tatsache, daß nur von niedrig-indizierten Gittervektoren Beiträge mit hoher Fourier-Komponente zu erwarten sind, ein wichtiges Kriterium dar. Im vorliegenden Fall sind die in Frage kommenden Oberflächen-Gittervektoren $\vec{G}_{11\bar{2},t}$, $\vec{G}_{11\bar{1},t}$ und $\vec{G}_{110,t}$, die alle in Fig. 28 dargestellt sind. Anhand der für $\hbar\omega = 16$ eV bestimmten Kontur $E_{fi}(\vec{k}) = \hbar\omega$ ist sofort zu erkennen, daß nur der reziproke Oberflächen-Gittervektor $\vec{G}_{11\bar{1},t}$ geeignet ist, bei einer optischen Anregung im Bereich der $[001]$ -Achse zu einer Emission unter den beobachteten Winkeln zu führen, die beiden anderen sind zu klein ($\vec{G}_{110,t}$) bzw. zu groß ($\vec{G}_{11\bar{2},t}$). Das gleiche gilt auch für die mit den anderen Photonenenergien ermittelten Konturen.

Nachdem somit der Bereich der Anregung (ΓX -Achse) mit der gegebenen Spiegelsymmetrie sowie der relevante reziproke Oberflächen-Gittervektor ($\vec{G}_{11\bar{1},t}$) ermittelt sind, kann für die Extremwerte der Ort der Anregung sogar absolut bestimmt werden. Dazu wird jeweils für eine Photonenenergie aus der experimentell bestimmten kinetischen Energie E_0 und dem Emissionswinkel θ_0 des Extremwertes nach

$$\vec{k}_{o,t} = \vec{\kappa}_{o,t} = \sqrt{E_o/C} \cdot \sin\theta_o \quad (36)$$

die Tangentialkomponente $\vec{k}_{o,t}$ des Wellenvektors für den Bereich der Emission bestimmt und durch Subtraktion des reziproken Oberflächen-Gittervektors $\vec{G}_{11\bar{1},t}$ die Tangentialkomponente $\vec{k}_{o,t}'$ des Wellenvektors für den Bereich der Anregung. Mit der Kenntnis, daß infolge der zugrundeliegenden Spiegelsymmetrie bezüglich (110) der dem Extremwert im Vakuum entsprechende Punkt im $\vec{k}$ -Raum auf der [001]-Achse liegt, läßt sich dieser Punkt $\vec{k}_o'$ als Schnittpunkt der durch $\vec{k}_{o,t}'$ gegebenen Linie mit dieser Achse bestimmen. Da der Umklapp-Prozeß elastisch ist, entsprechen diesen Wellenvektoren $\vec{k}_o'$ auch die experimentell bestimmten kinetischen Energien E_o , aus denen sich mit der Austrittsarbeit der Probe und der jeweiligen Photonenenergie die zugehörigen End- und Anfangsenergien berechnen lassen.

In Fig. 29 sind diese Energien über den entsprechenden reduzierten Wellenvektoren ($\vec{k}_{o,red}' = 2 \cdot \Gamma X - \vec{k}_o'$) auf der [001]-Achse aufgetragen zusammen mit dem von der berechneten Bandstruktur⁵⁰ gegebenen $E(\vec{k})$ -Verlauf. Für den Bereich der Endbänder ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung der ermittelten Punkte mit der Bandstruktur, und zwar sowohl in der Absolutlage der Punkte als auch in der durch sie bestimmten Steigung, die Abweichung in der Energie beträgt etwa 0.3 bis 0.4 eV.* Diese Tatsache bestätigt die Vermutung, daß aufgrund der Lage dieser Endzustände deutlich oberhalb der Bandlücke am X-Punkt eine Berücksichtigung von gedämpften Endzustands-Wellenfunktionen hier nicht so zwingend erforderlich ist wie im Falle der vorher diskutierten direkten Übergänge in die Bandlücke hinein. Im Bereich der Anfangsbänder ergeben die ermittelten Punkte ebenfalls die gleiche Dispersion wie die berechneten Δ_5 -Zustände, die energetische Lage der Punkte ist hier um etwa 0.25-0.3 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, der Energiefehler also von etwa gleicher Größe wie für das Endband. Eine Auflösung der Austauschspaltung der Anfangsbänder aus den über Oberflächen-Umklapp erzeugten Strukturen ist erwartungsgemäß nicht möglich. Die Energiediskrepanz ist vermutlich auf einen Winkelfehler zurückzuführen, der durch die Abweichungen vom radialen Verlauf des vom Kontaktpotential verursachten Feldes zwischen Probe und Analysator hervorgerufen wird. Dieser Winkelfehler läßt sich unter Zugrundelegung der berechneten Bandstruktur ermitteln und beträgt etwa 1 bis 1.3 Grad.

* zum Vergleich sind auch die mit $\vec{G}_{11\bar{2},t}$ ermittelten Punkte eingezeichnet

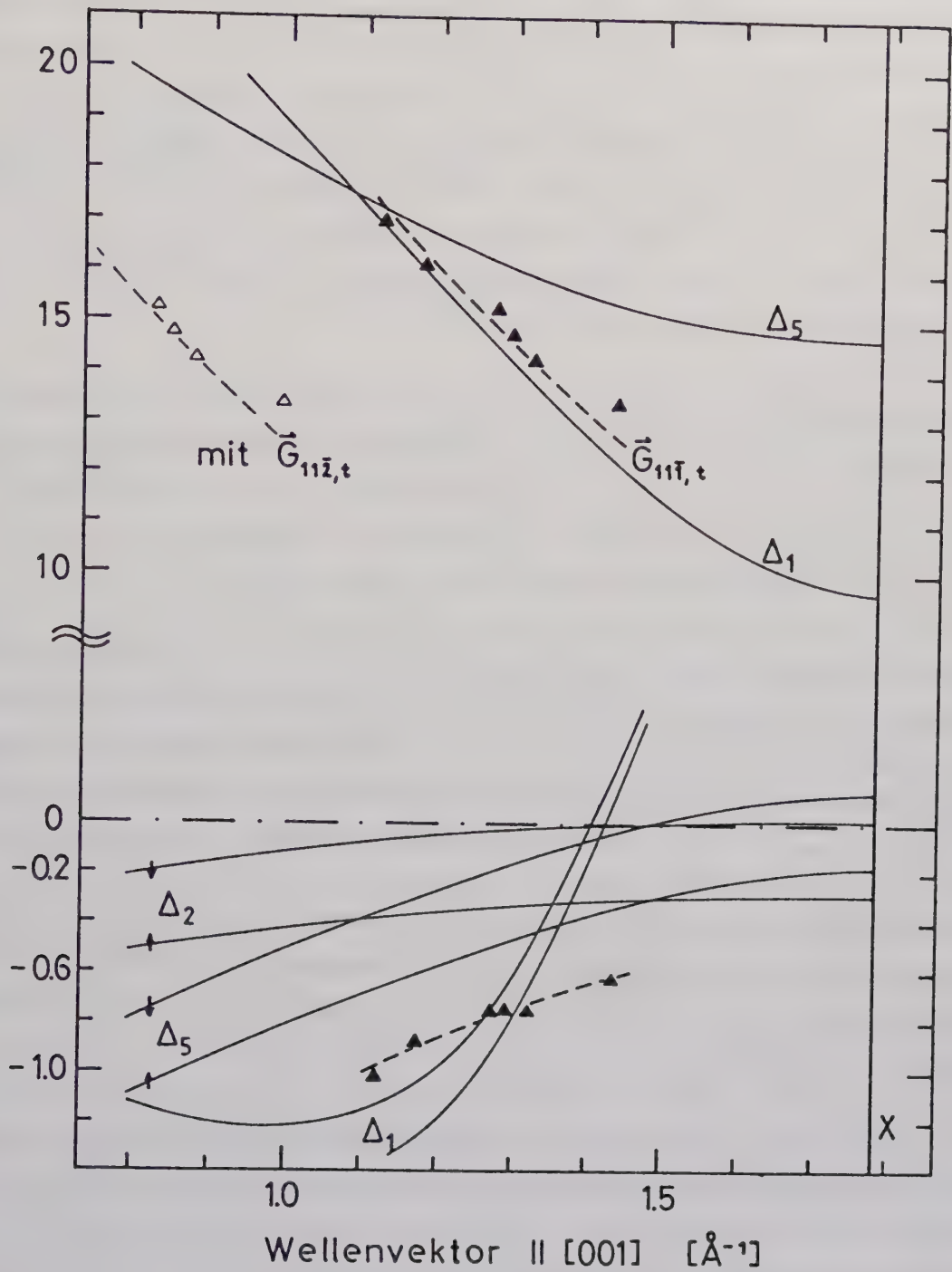


Fig. 29: End- und Anfangsenergien für die über den Oberflächen-Umklapp absolut bestimmten (reduzierten) Wellenvektoren auf der ΓX -Achse zusammen mit dem $E(\vec{k})$ -Verlauf nach Smith und Chiang⁵⁰.

Der hier für den Fall der Anregung mit parallel zu $(1\bar{1}0)$ polarisiertem Licht diskutierte

direkte Übergang auf der [001]-Achse, der durch Addition von $\vec{G}_{11\bar{1},t}$ zur Emission in den beobachteten Richtungen führt, entspricht einer Anregung $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$. Dieser Übergang ist nach den nichtrelativistischen Auswahlregeln erlaubt für $\vec{A} \parallel [1\bar{1}0]$ und $\vec{A} \parallel [110]$, d.h. wegen der (je nach Einfallswinkel des Lichtes unterschiedlichen) Komponente von $\vec{A}$ in [110]-Richtung auch im vorliegenden Fall. Das ist der Grund, weshalb die über den Oberflächen-Umklapp erzeugten Peaks in den mit paralleler Polarisation gemessenen Spektren (Fig. 16) eine den direkten Übergängen im Bereich der [110]-Achse vergleichbare Intensität aufweisen, da jene nichtrelativistisch verbotenen Übergänge lediglich über die Spin-Bahn-Kopplung Intensität erhalten (vgl. Kap. 5.5.1).

Da wie oben gesehen im Falle der auf der [001]-Achse stattfindenden Übergänge eine gute Übereinstimmung der absolut bestimmten Werte $E(\vec{k})$ mit der berechneten Bandstruktur⁵⁰ erreicht werden konnte, soll diese herangezogen werden, um auch für die beiderseits der [001]-Achse stattfindenden Übergänge eine Festlegung der Wellenvektoren zu ermöglichen. Dazu werden in gleicher Weise wie oben beschrieben zunächst aus den experimentellen Werten $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ und θ die Tangentialkomponenten $\vec{k}_t$ der Wellenvektoren für die Emission und durch Subtraktion von $\vec{G}_{11\bar{1},t}$ die entsprechenden Werte $\vec{k}_t'$ für den Bereich der Anregung bestimmt. Längs der diesen Werten entsprechenden Linien in der Detektionsebene werden die Bänder berechnet und anhand der experimentellen Werte $E_{\text{kin}}(\sin\theta)$ (bzw. $E_f(\sin\theta)$) die zugehörigen Wellenvektoren ermittelt. Am Beispiel der Kontur für $\hbar\omega = 16$ eV durchgeführt ergibt dies den in Fig. 28 dargestellten Verlauf der Wellenvektoren um die [001]-Achse, die senkrechten Striche kennzeichnen die aus den experimentellen Werten bestimmten $\vec{k}_t'$. Die Punkte liegen ausgezeichnet auf der Kontur $E_f(\vec{k})$, die an dieser Stelle im wesentlichen die Freie-Elektronen-Kugel (mit $\vec{k} = 2.29 \text{ \AA}^{-1}$) darstellt. Selbst die kleine der Bandstruktur-Rechnung⁵⁰ entnommene Bandlücke im Bereich der LK-Achse wird durch die Werte wiedergegeben.

Die auf diese Weise mit dem aus der Bandstruktur-Rechnung stammenden Endband bestimmten Werte des Wellenvektors beiderseits der Symmetrieachse [001] können auch bei Vorliegen von Oberflächen-Umklapp mit der Energiekoinzidenz-Methode absolut bestimmt werden, wenn wie hier der Bereich der Anregung sowie der relevante Oberflächen-Gittervektor durch vorangegangene Überlegungen bekannt sind. Da in diesem speziellen Fall die durch den Schnitt der (110)-Spiegelebene mit der Detektionsebene gegebene [001]-Achse mit der für die Übergänge ohne Oberflächen-Umklapp relevanten [110]-Achse genau den Winkel 90° einschließt, wird die aus der $\vec{k}_t$ -Erhaltung abgeleitete Gleichung für den 'inneren' Winkel γ (Gl. (16)) jetzt zu

$$\tan\gamma' = \frac{\tan(\phi_0 - 90^\circ) \cdot (\kappa\sin\theta_2 - \kappa\sin\theta_1)}{\kappa\sin\theta_1 + \kappa\sin\theta_2 - 2 \cdot G_t}, \quad (38)$$

G_t steht für den hier maßgebenden reziproken Oberflächen-Gittervektor $\vec{G}_{11\bar{1},t}$. Den diesem Winkel γ' entsprechenden Wellenvektor erhält man mit

$$k'(\gamma') = \frac{(\kappa\sin\theta_{1,2} - G_t)}{\sin(\phi_0 - 90^\circ \mp \gamma')}. \quad (39)$$

Will man die Konturen der Schnittlinien von $E_{f1}(\vec{k}) = \hbar\omega$ mit der Detektionsebene ebenfalls iterativ berechnen, so führt dies in Analogie zu Gl. (32) auf eine Nullstellen-Bestimmung der Funktion

$$\tilde{F}_\theta(\gamma') = \sin^2\theta \cdot E(\gamma') - C \cdot [k'(\gamma') \cdot \sin(\phi_0 - 90^\circ + \gamma') + G_t]^2, \quad (40)$$

die das Brechungsgesetz und den Oberflächen-Umklapp beinhaltet. Mit den Ansätzen (31) und (32) für $E(\gamma)$ und $k(\gamma)$ können in gleicher Weise wie in Kap. 5.3.1 beschrieben die Konturen des Wellenvektors somit auch unter Mitwirkung von Oberflächen-Umklapp **absolut** bestimmt werden. Da der Prozeß elastisch erfolgt, erhält man sofort auch die zugehörigen End- und Anfangsenergien.

Das Iterationsverfahren soll jedoch an dieser Stelle nicht mehr zur Anwendung kommen, da wie oben erläutert die absolut ermittelten Werte für die Extrema sehr gut mit der Bandstruktur-Rechnung von Smith und Chiang⁵⁰ übereinstimmen und mit dieser die Werte beiderseits der [001]-Achse verläßlich bestimmt werden konnten. Der durch die nicht berücksichtigte Dämpfung der Endzustands-Wellenfunktionen hervorgerufene Fehler in $\vec{k}$ fällt also an dieser Stelle, an der das Endband den Verlauf nahezu freier Elektronen zeigt, weitaus weniger ins Gewicht als dies bei einer Anregung in die Bandlücke hinein der Fall gewesen wäre.

6. Zusammenfassung

Die von E. O. Kane¹⁸ vorgeschlagene und hier erstmals experimentell zur $E(\vec{k})$ -Absolutbestimmung an Nickel angewandte Energiekoinzidenz-Methode erweitert die Möglichkeiten zur Absolutbestimmung der elektronischen Bänder auf prinzipiell beliebige Stellen der Brillouinzone und macht jegliche Annahmen über Anfangs- oder Endzustände überflüssig. Die in der winkelaufgelösten Photoelektronen-Spektroskopie stets fehlende Information über die Normalkomponente des Wellenvektors, die eine Bestimmung des Ortes der Anregung innerhalb der Brillouinzone auf die durch die Tangentialkomponente des Wellenvektors gegebene Linie beschränkt, wird durch zusätzliche Ausnutzung der Kristallsymmetrie geliefert. So werden in den bei vorgegebener Geometrie der Probe und bekannter Polarisierung des Anregungslichtes unter Variation des Emissionswinkels aufgenommenen Spektren Energiekoinzidenzen solcher Zustände ausgenutzt, deren Wellenvektoren durch eine Punktsymmetrie-Operation des Kristalls ineinander übergeführt werden können.

Ein auf die Energiekoinzidenz-Methode zugeschnittenes Iterationsverfahren verknüpft über das Brechungsgesetz die durch den Schnitt der Flächen konstanter Differenzenergie mit der Detektionsebene gebildeten Konturen, für deren Wellenvektoren und zugehörigen Energien die o.a. Symmetrie gilt, mit den experimentell gefundenen Abhängigkeiten der kinetischen Energie eines Peaks vom Emissionswinkel. Dies ermöglicht eine Absolutbestimmung der Wellenvektoren und der zugehörigen End- und Anfangsenergien mit einer Genauigkeit, die in anderen Absolutmethoden mit Ausnahme der hier als Spezialfall enthaltenen Zero-Slope-Methode nicht erreicht werden konnte. Während die Zero-Slope-Methode jedoch eine Absolut- $E(\vec{k})$ -Bestimmung nur auf Symmetrieachsen des Kristalls erlaubt, ist mit der Energiekoinzidenz-Methode erstmals auch eine Absolutbestimmung der Zustände abseits der Symmetrieachsen mit nahezu gleicher Genauigkeit und ohne experimentellen Mehraufwand möglich.

Die Präzision der Methode erlaubt nun auch die Absolut- $E(\vec{k})$ -Bestimmung an Proben wie dem untersuchten Nickel, bei dem man wegen der prominenten Lebensdauereffekte eine große Linienbreite der Photoemissions-Strukturen erhält und die Peaks zusätzlich aufgrund der Austauschwechselwirkung eine Dublett-Aufspaltung zeigen. Darüberhinaus lassen sich durch die Berücksichtigung der Kristallsymmetrie und der Mitnahme sehr vieler Emissionswinkel zur iterativen Berechnung einer Kontur auch Anfangsbänder mit sehr kleiner Dispersion mit akzeptabler Genauigkeit bestimmen. Die Notwendigkeit der präzisen Kenntnis

der kinetischen Energien der Peaks unter einer Vielzahl von Emissionswinkeln wird durch den Einsatz eines achtkanaligen Elektronen-Analysators hoher Energie- und Winkelauflösung experimentell möglich gemacht.

In der ausgewählten $(1\bar{1}0)$ -Detektionsebene und mit der Spiegelung an der (001) -Ebene als Symmetrie-Operation können so die Konturen der Wellenvektoren und der zugehörigen End- und Anfangsenergien in einem weiten Bereich um die Schnittlinie $[110]$ dieser beiden Ebenen absolut bestimmt werden. Dabei liefern vor allem die aus den Spektren mit parallel zu $(1\bar{1}0)$ polarisiertem Licht ermittelten Punkte interessante Erkenntnisse. Es zeigt sich, daß die in dieser Konfiguration nach den nichtrelativistischen Auswahlregeln als einzige erlaubte Anregung aus dem Σ_3 -Anfangszustand wegen der großen Dispersion des Bandes und der Lage des Minoritätsspin-Bandes oberhalb der Fermienergie keine sichtbaren Beiträge in den Spektren liefert. Dies ist offenbar auch der Grund, warum die in diesem Bereich der Brillouinzone mit paralleler Polarisation gemessenen Nickel-Spektren in der Literatur kaum diskutiert werden. Die beobachteten Strukturen nahe der Fermienergie können vielmehr einem nichtrelativistisch verbotenen Übergang aus den Σ_4 -Anfangsband zugeordnet und damit eindeutig die Aufhebung der entsprechenden Auswahlregeln durch die Spin-Bahn-Kopplung nachgewiesen werden.

Des weiteren liefert die Energiekoinzidenz-Methode für die Wellenvektoren auf der $[110]$ -Achse einen absolut bestimmten und verlässlichen Verlauf des Endbandes, der ohne irgendwelche Annahmen implizit die Dämpfung der Endzustands-Wellenfunktionen enthält. Aus dem Verlauf dieses Endbandes in der Bandlücke am X-Punkt kann das die Dämpfung beschreibende 'optische Potential' und aus diesem wiederum die mittlere freie Weglänge der Elektronen bestimmt werden. Der so für eine Endenergie von 25 eV erhaltene Wert von 3.5 Å liegt deutlich unter den aus der 'universal curve' abgeschätzten 10 Å und läßt auf eine starke Elektron-Elektron-Streuung schließen.

Ein bisher in der Literatur nicht diskutierter Peak in den mit paralleler Polarisation gemessenen Spektren läßt sich auf einen Oberflächen-Umklapp-Prozeß zurückführen und der Ort der Anregung innerhalb der $(1\bar{1}0)$ -Ebene eindeutig auf den Bereich um die $[001]$ -Achse festlegen. Darüberhinaus kann aus den möglichen reziproken Oberflächen-Gittervektoren der Vektor $\vec{G}_{11\bar{1},t}$ als der für die Emission in den beobachteten Richtungen relevante festgelegt werden. Mit dieser Kenntnis können die Wellenvektoren auf der $[001]$ -Achse und die zugehörigen End- und Anfangsenergien dann ebenfalls absolut bestimmt werden. Ein Vergleich mit einer gerechneten Bandstruktur liefert eine gute Über-

einstimmung dieser Werte mit dem berechneten 'nearly free electron'-Endband und dem Δ_5 -Anfangsband, sodaß mit deren Hilfe auch die abseits der Achse gelegenen Zustände bestimmt werden können. Deren Absolutbestimmung bei Vorliegen von Oberflächen-Umklapp ist durch eine Modifikation des Ansatzes und des Iterationsverfahrens prinzipiell ebenfalls möglich, wenn wie hier der Bereich der Anregung und der reziproke Oberflächen-Gittervektor zu Anfang ermittelt wurden.

7. Anhang: Parameter der Linienformanalyse

(E_i sind die kinetischen Energien (ohne Korrektur der Austrittsarfs-Differenz), A_i die Amplituden, γ_i die Lorentz-Halbwertsbreiten der mit i nummerierten Peaks, E_F ist die einer Anregung vom Fermi-niveau entsprechende kinetische Energie, θ ist der Emissionswinkel)

A. Parallele Polarisation

Photonenenergie: 14 eV

θ	E_1	A_1	γ_1	E_2	A_2	γ_2	E_3	A_3	γ_3	E_4	A_4	γ_4	E_F	R-Fkt.
[°]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	
7.5	8.990	20073	0.29	8.722	1222	0.08				7.507	2587	0.63	9.337	0.0095
13.5	9.134	11872	0.25	8.939	10072	0.29				7.395	1852	0.98	9.358	0.0130
15.0	9.146	11212	0.25	8.974	10717	0.30				7.317	1670	0.96	9.357	0.0164
18.5	9.197	13008	0.27	9.039	10851	0.30				7.296	1716	1.14	9.354	0.0171
22.5	9.272	19444	0.29	9.099	8592	0.31				7.296	2006	1.06	9.347	0.0179
26.5	9.319	16770	0.24	9.087	5999	0.37				7.286	1918	1.61	9.351	0.0153
28.5	9.342	18124	0.26	8.949	3912	0.40	7.820	1134	0.50	7.055	2833	1.00	9.340	0.0109
30.0	9.325	16464	0.27	8.907	3754	0.35	7.811	1277	0.51	7.018	2616	0.97	9.344	0.0125
31.5	9.272	12827	0.28	8.924	3279	0.31	7.786	1127	0.40	6.876	1368	1.40	9.362	0.0160
33.5	9.293	13948	0.31	8.917	4184	0.34	7.961	1935	0.41	7.039	2905	0.94	9.352	0.0134
37.5	9.252	13361	0.33	8.938	4290	0.31	8.223	4171	0.43	6.973	2853	0.96	9.348	0.0131
41.5	9.217	13537	0.28	9.038	3293	0.30	8.502	13792	0.35	6.428	1401	0.88	9.333	0.0130
45.0	9.250	13572	0.31	8.866	4191	0.28	8.592	11687	0.39	7.946	1016	0.70	9.330	0.0116
46.5	9.205	14947	0.27	8.868	5928	0.28	8.591	9394	0.41	7.833	1361	0.51	9.335	0.0109
52.5	9.262	19860	0.27	9.099	5809	0.30	8.704	5654	0.35	7.805	1900	0.81	9.328	0.0116
58.5	9.247	3183	0.27	9.086	924	0.30	8.833	751	0.35	7.084	500	0.96	9.341	0.0225
60.0	9.219	3358	0.28	8.981	683	0.28	8.745	331	0.45	7.030	440	0.99	9.346	0.0195
63.5	9.286	3350	0.28	8.989	551	0.28	8.529	410	0.56	6.798	357	0.74	9.320	0.0202
67.5	9.348	1895	0.28	9.252	365	0.38	8.560	342	0.38	7.309	213	1.16	9.317	0.0252
71.5	9.293	1520	0.28	9.091	296	0.31	8.408	342	0.43	6.545	271	1.21	9.335	0.0268
75.0	9.247	576	0.29	8.885	67	0.10	8.234	154	0.55	6.838	136	1.28	9.346	0.0296
76.5	9.397	329	0.28	9.538	72	0.43	8.375	126	0.61	6.613	110	1.57	9.295	0.0427

Photonenenergie: 15 eV

θ	E_1	A_1	γ_1	E_2	A_2	γ_2	E_3	A_3	γ_3	E_4	A_4	γ_4	E_F	R-Fkt.
[°]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	
7.5	9.979	10154	0.30	9.839	7915	0.30				8.525	2156	0.56	10.334	0.0105
13.5	10.060	10647	0.29	9.858	8666	0.30				8.391	1526	0.76	10.343	0.0091
15.0	10.068	15030	0.28	9.844	8696	0.30				8.349	1605	0.70	10.347	0.0121
18.5	10.133	15080	0.28	9.914	10413	0.32				8.291	1389	0.82	10.350	0.0151
22.5	10.179	16624	0.28	9.962	8583	0.33				8.271	1318	1.05	10.345	0.0172
26.5	10.261	19232	0.28	9.988	7313	0.34	8.477	879	0.42	7.571	842	1.24	10.341	0.0153
28.5	10.262	16347	0.26	9.948	4062	0.32	9.405	1243	1.06	8.140	1906	0.77	10.336	0.0129
30.0	10.296	20849	0.28	9.938	5394	0.35	8.876	1387	0.48	7.919	2116	0.71	10.332	0.0136
31.5	10.266	12061	0.26	9.963	4327	0.32	8.774	419	0.46	7.689	735	1.33	10.343	0.0140
33.5	10.214	16898	0.24	9.927	6818	0.32	9.215	3029	0.44	7.968	2296	0.88	10.353	0.0105
37.5	10.225	13509	0.26	10.009	5633	0.31	9.418	9297	0.38	7.937	1318	0.74	10.345	0.0094
41.5	10.178	18039	0.24	9.888	7395	0.31	9.575	8557	0.37	8.776	1688	0.93	10.362	0.0087
45.0	10.177	13939	0.26	9.898	4410	0.34	9.588	2203	0.45	8.385	852	1.01	10.344	0.0112
46.5	10.175	16055	0.27	9.957	4048	0.37	9.562	2064	0.42	8.281	882	1.15	10.337	0.0111
52.5	10.339	15090	0.27	10.336	4273	0.36	9.543	2228	0.28	8.697	925	1.66	10.299	0.0231
58.5	10.283	3191	0.28	10.148	513	0.27	9.192	327	0.43	7.897	348	0.74	10.312	0.0313
60.0	10.254	3161	0.26	10.231	1070	0.21	9.181	417	0.33	7.800	422	0.87	10.312	0.0257
63.5	10.240	2535	0.27	10.204	748	0.15	9.143	369	0.45	7.899	356	0.91	10.330	0.0285
67.5	10.235	1217	0.27	10.181	278	0.06	9.340	219	0.56	8.158	196	1.22	10.346	0.0328
71.5	10.334	1196	0.25	10.228	207	0.43	8.924	147	0.86	7.127	89	1.38	10.298	0.0374
75.0	10.328	437	0.27	10.572	112	0.37	9.387	70	0.74	7.603	85	1.52	10.317	0.0388
76.5	10.273	434	0.27	10.359	44	0.55	8.946	67	0.49	6.957	108	1.52	10.308	0.0306

Photonenenergie: 15.5 eV

θ	E_1	A_1	γ_1	E_2	A_2	γ_2	E_3	A_3	γ_3	E_4	A_4	γ_4	E_F	R-Fkt.
[°]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	
7.5	10.472	11931	0.31	10.330	9740	0.30				9.032	1628	0.48	10.857	0.0103
13.5	10.561	11862	0.32	10.365	9663	0.30				8.917	911	0.50	10.862	0.0109
15.0	10.578	15417	0.30	10.363	12130	0.31				8.869	1123	0.47	10.867	0.0132
18.5	10.640	15299	0.26	10.412	12758	0.32				8.746	844	0.59	10.874	0.0165
22.5	10.694	15185	0.27	10.494	13077	0.34				8.589	661	0.67	10.870	0.0182
26.5	10.720	16794	0.26	10.491	9039	0.32				8.434	555	0.95	10.872	0.0187
28.5	10.788	16069	0.26	10.548	9699	0.33	9.733	1216	1.07	8.505	1238	0.60	10.854	0.0137
30.0	10.766	21620	0.25	10.501	9748	0.31	9.792	2289	0.85	8.502	1623	0.55	10.858	0.0140
31.5	10.768	18055	0.26	10.525	8787	0.31	9.649	1264	0.45	7.686	431	0.69	10.859	0.0150
33.5	10.769	17063	0.24	10.543	10429	0.31	9.857	7679	0.40	8.362	1344	0.45	10.865	0.0135
37.5	10.815	19523	0.28	10.532	7654	0.31	10.003	11764	0.39	8.704	709	0.53	10.863	0.0120
41.5	10.696	19414	0.28	10.500	7375	0.33	10.135	6555	0.40	8.904	997	0.68	10.884	0.0139
45.0	10.691	19846	0.27	10.622	9069	0.29	10.089	2874	0.28	8.981	1161	1.31	10.867	0.0193
46.5	10.680	22011	0.25	10.672	8879	0.29	10.088	4197	0.27	8.968	1061	1.60	10.869	0.0218
52.5	10.744	15611	0.26	10.756	4517	0.19	9.826	2982	0.35	8.742	870	2.05	10.851	0.0340
58.5	10.745	2538	0.26	10.718	1108	0.13	9.528	304	0.51	8.281	352	0.87	10.864	0.0271
60.0	10.749	3390	0.25	10.728	893	0.07	9.712	232	0.47	8.511	430	1.11	10.862	0.0241
63.5	10.742	2826	0.26	10.728	760	0.08	9.538	275	0.39	8.313	402	0.89	10.866	0.0268
67.5	10.751	1419	0.25	10.714	381	0.06	9.910	134	0.69	8.412	183	1.32	10.866	0.0366
71.5	10.764	1140	0.26	10.667	188	0.06	9.986	64	0.28	8.655	154	1.52	10.858	0.0373
75.0	10.796	585	0.25	9.977	41	0.37	9.312	31	0.24	8.289	86	1.69	10.828	0.0522
76.5	10.838	382	0.15	10.721	348	0.06	8.624	26	0.45	7.450	51	0.40	10.881	0.0453

Photonenenergie: 16 eV

θ	E_1	A_1	γ_1	E_2	A_2	γ_2	E_3	A_3	γ_3	E_4	A_4	γ_4	E_F	R-Fkt.
[°]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	
7.5	10.987	13364	0.35	10.798	11565	0.31				9.537	3782	0.60	11.353	0.0076
13.5	11.046	10754	0.36	10.834	8510	0.34				9.461	2283	0.65	11.354	0.0101
15.0	11.094	13874	0.33	10.844	13855	0.31				9.497	2897	0.76	11.348	0.0089
18.5	11.121	15352	0.28	10.868	13059	0.34				9.499	2742	0.79	11.355	0.0123
22.5	11.198	14247	0.30	10.954	11475	0.37				9.446	2147	0.88	11.345	0.0186
26.5	11.261	15814	0.30	10.994	11397	0.36				9.447	1921	0.96	11.339	0.0217
28.5	11.239	15122	0.28	10.954	7382	0.37	10.086	1537	0.65	9.085	2041	0.69	11.340	0.0131
30.0	11.224	21803	0.27	10.929	9515	0.36	10.091	2735	0.70	9.002	2615	0.66	11.341	0.0112
31.5	11.224	10223	0.25	10.942	4562	0.34	10.295	1429	0.63	9.022	656	0.92	11.347	0.0126
33.5	11.221	18616	0.24	10.961	8767	0.32	10.408	6644	0.45	9.124	2465	0.90	11.354	0.0080
37.5	11.255	14490	0.28	10.994	6807	0.32	10.588	8807	0.39	9.272	1984	0.88	11.357	0.0111
41.5	11.191	16085	0.27	10.984	7149	0.33	10.634	6027	0.41	9.329	1989	0.98	11.361	0.0124
45.0	11.205	13057	0.26	10.977	4392	0.36	10.515	2587	0.56	9.096	1453	1.19	11.350	0.0148
46.5	11.223	9663	0.27	11.118	3134	0.37	10.419	1979	0.55	9.013	1105	1.07	11.342	0.0179
52.5	11.328	11056	0.25	11.162	3377	0.39	10.026	2140	0.57	8.711	914	0.82	11.314	0.0182
58.5	11.282	1834	0.26	11.067	755	0.35	9.883	489	0.68	8.692	238	0.60	11.333	0.0272
60.0	11.283	2679	0.26	11.108	999	0.37	9.940	599	0.61	8.808	422	0.69	11.327	0.0230
63.5	11.285	2079	0.28	11.128	729	0.35	9.989	473	0.59	8.907	316	0.82	11.330	0.0241
67.5	11.336	963	0.25	11.120	331	0.41	9.870	272	0.69	8.623	115	0.56	11.320	0.0339
71.5	11.299	757	0.27	11.082	257	0.39	9.938	208	0.65	8.820	116	0.94	11.331	0.0351
75.0	11.260	474	0.31	11.172	86	0.51	9.881	124	0.86	8.505	98	1.00	11.335	0.0317
76.5	11.234	238	0.31	11.159	50	0.16	10.152	109	0.79	7.950	76	0.98	11.343	0.0345

Photonenenergie: 17 eV

θ [°]	E_1 [eV]	A_1 [cts]	γ_1 [eV]	E_2 [eV]	A_2 [cts]	γ_2 [eV]	E_3 [eV]	A_3 [cts]	γ_3 [eV]	E_4 [eV]	A_4 [cts]	γ_4 [eV]	E_F [eV]	R-Fkt.
7.5	11.971	14598	0.40	11.778	13206	0.30				10.640	4226	0.55	12.376	0.0108
13.5	11.995	13136	0.40	11.758	8180	0.32				10.526	2369	0.55	12.383	0.0052
15.0	12.088	10072	0.38	11.799	10610	0.33				10.597	2043	0.64	12.378	0.0131
18.5	12.115	12273	0.36	11.842	10628	0.35				10.549	1935	0.70	12.377	0.0140
22.5	12.168	13643	0.32	11.906	11528	0.38				10.581	1899	0.72	12.378	0.0147
26.5	12.207	16944	0.31	11.930	12505	0.35	11.229	1179	0.72	10.466	1301	0.71	12.371	0.0215
28.5	12.205	14114	0.26	11.943	10913	0.36	11.300	2837	0.63	10.213	1903	0.69	12.375	0.0107
30.0	12.247	15813	0.29	11.910	8197	0.37	11.264	3040	0.50	10.110	1568	0.65	12.361	0.0157
31.5	12.227	14558	0.24	11.965	7416	0.29	11.463	4460	0.52	10.649	750	0.88	12.381	0.0130
33.5	12.272	16447	0.27	11.994	7358	0.32	11.480	6820	0.43	10.159	1743	0.75	12.376	0.0100
37.5	12.265	13616	0.29	11.988	6569	0.31	11.548	5664	0.44	10.285	2056	0.99	12.390	0.0138
41.5	12.267	16816	0.31	12.024	6886	0.33	11.256	4061	0.58	9.954	1727	0.74	12.374	0.0210
45.0	12.305	15714	0.27	12.027	6591	0.36	10.944	3143	0.66	9.666	1335	0.66	12.351	0.0186
46.5	12.314	13214	0.25	12.059	5343	0.41	10.905	2511	0.65	9.681	1020	0.67	12.349	0.0231
52.5	12.374	12772	0.24	12.198	3090	0.42	10.998	2318	0.70	9.648	1054	0.79	12.342	0.0144
58.5	12.269	2158	0.28	11.997	606	0.38	10.960	483	0.59	9.825	348	0.79	12.370	0.0235
60.0	12.325	2057	0.28	12.036	609	0.34	10.945	423	0.62	9.766	290	0.73	12.353	0.0284
63.5	12.294	1558	0.28	12.040	536	0.35	10.993	432	0.65	9.830	275	0.53	12.358	0.0276
67.5	12.305	854	0.28	12.080	239	0.39	11.014	243	0.65	9.817	136	0.96	12.350	0.0339
71.5	12.268	689	0.26	11.973	273	0.37	10.996	211	0.64	9.799	144	0.97	12.367	0.0383
75.0	12.328	472	0.33	12.346	114	0.45	11.203	123	0.62	9.767	113	1.23	12.338	0.0383
76.5	12.192	256	0.33	12.175	48	0.20	11.211	116	0.66	9.557	80	1.12	12.403	0.0375

Photonenenergie: 18 eV

θ [°]	E_1 [eV]	A_1 [cts]	γ_1 [eV]	E_2 [eV]	A_2 [cts]	γ_2 [eV]	E_3 [eV]	A_3 [cts]	γ_3 [eV]	E_4 [eV]	A_4 [cts]	γ_4 [eV]	E_F [eV]	R-Fkt.
7.5	12.887	7159	0.41	12.712	6084	0.31				11.698	2021	0.59	13.383	0.0113
13.5	12.953	9263	0.41	12.715	8245	0.34				11.685	1833	0.62	13.378	0.0121
15.0	12.971	12704	0.40	12.724	10775	0.34				11.683	2329	0.67	13.378	0.0172
18.5	13.024	14202	0.34	12.743	11014	0.34	12.010	1700	0.49	11.348	1255	0.54	13.381	0.0171
22.5	13.058	14896	0.29	12.778	12162	0.34	12.125	1339	0.76	11.387	271	0.21	13.372	0.0147
26.5	13.148	15429	0.29	12.864	11976	0.36	12.197	2761	0.46	11.435	212	0.14	13.361	0.0144
28.5	13.188	13220	0.25	12.878	7034	0.30	12.329	4794	0.51	11.127	1722	0.70	13.376	0.0116
30.0	13.211	16272	0.24	12.920	9025	0.31	12.406	6744	0.46	11.264	2358	0.85	13.384	0.0104
31.5	13.248	18011	0.32	12.933	9920	0.36	12.293	3865	0.35	11.661	436	0.33	13.358	0.0189
33.5	13.288	15733	0.29	12.916	6703	0.35	12.389	6200	0.47	11.132	2270	0.85	13.380	0.0144
37.5	13.244	14509	0.30	12.960	7472	0.33	12.235	3941	0.60	10.893	1437	0.53	13.377	0.0158
41.5	13.255	15946	0.28	13.023	5885	0.34	12.119	2739	0.62	10.817	1741	0.66	13.353	0.0214
45.0	13.317	17012	0.27	13.113	5313	0.37	11.929	2696	0.62	10.621	1498	0.54	13.335	0.0225
46.5	13.341	16132	0.26	13.161	4443	0.35	11.941	2355	0.77	10.515	1195	0.54	13.335	0.0228
52.5	13.332	8182	0.25	13.344	2749	0.29	12.259	1601	0.70	10.452	885	0.78	13.346	0.0173
58.5	13.343	1554	0.28	13.087	598	0.33	12.024	350	0.59	10.520	227	0.85	13.346	0.0287
60.0	13.278	1863	0.27	13.041	502	0.37	12.037	463	0.58	10.616	265	0.88	13.353	0.0305
63.5	13.246	1234	0.29	13.061	423	0.36	12.056	403	0.60	10.670	203	0.96	13.372	0.0260
67.5	13.244	1020	0.28	12.962	263	0.39	12.020	176	0.61	10.784	132	0.89	13.343	0.0305
71.5	13.166	804	0.24	12.722	195	0.37	11.896	177	0.54	10.399	116	0.72	13.389	0.0309
75.0	13.176	395	0.32	12.626	60	0.41	11.822	95	0.68	9.950	65	0.91	13.362	0.0427
76.5	13.195	215	0.28	12.966	87	0.31	12.160	97	0.44	10.797	75	0.79	13.370	0.0444

B. Senkrechte Polarisation

Photonenenergie: 14 eV

θ	E_1	A_1	γ_1	E_2	A_2	γ_2	E_3	A_3	γ_3	E_F	R-Fkt.
[°]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	
22.5	9.283	16211	0.15	9.086	13789	0.13	8.647	2245	0.16	9.374	0.0104
37.5	9.176	12166	0.08	9.075	15177	0.16				9.358	0.0282
52.5	9.269	12097	0.09	9.090	6409	0.12				9.346	0.0145
67.5	9.280	768	0.06	9.125	934	0.17				9.369	0.0342

Photonenenergie: 14.5 eV

θ	E_1	A_1	γ_1	E_2	A_2	γ_2	E_3	A_3	γ_3	E_F	R-Fkt.
[°]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	
22.5	9.792	15228	0.14	9.597	14146	0.14	9.191	2346	0.16	9.881	0.0090
37.5	9.689	16104	0.09	9.599	14399	0.15				9.880	0.0243
52.5	9.798	12115	0.09	9.616	7446	0.11				9.861	0.0154
67.5	9.807	1066	0.08	9.631	866	0.14				9.857	0.0405

Photonenenergie: 15 eV

θ	E_1	A_1	γ_1	E_2	A_2	γ_2	E_3	A_3	γ_3	E_F	R-Fkt.
[°]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	
22.5	10.276	14114	0.11	10.094	15640	0.16	9.720	2107	0.14	10.384	0.0116
37.5	10.201	18113	0.09	10.101	15188	0.14				10.383	0.0226
52.5	10.305	11474	0.09	10.123	7821	0.10				10.365	0.0176
67.5	10.305	1057	0.09	10.127	877	0.13				10.363	0.0369

Photonenenergie: 15.5 eV

θ	E_1	A_1	γ_1	E_2	A_2	γ_2	E_3	A_3	γ_3	E_F	R-Fkt.
[°]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	
22.5	10.763	15504	0.11	10.582	14881	0.16	10.257	2397	0.13	10.882	0.0104
37.5	10.726	17468	0.09	10.619	17375	0.14				10.878	0.0196
52.5	10.811	9215	0.09	10.634	7609	0.12				10.871	0.0192
67.5	10.820	851	0.09	10.643	870	0.15				10.859	0.0340

Photonenenergie: 16 eV

θ	E_1	A_1	γ_1	E_2	A_2	γ_2	E_3	A_3	γ_3	E_F	R-Fkt.
[°]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	
22.5	11.250	18816	0.11	11.072	16400	0.17	10.779	2745	0.12	11.384	0.0104
37.5	11.242	24043	0.09	11.107	17788	0.13				11.387	0.0192
52.5	11.313	8206	0.09	11.140	7106	0.12				11.375	0.0175
67.5	11.336	987	0.09	11.156	934	0.15				11.355	0.0364

Photonenenergie: 16.5 eV

θ	E_1	A_1	γ_1	E_2	A_2	γ_2	E_3	A_3	γ_3	E_F	R-Fkt.
[°]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	
22.5	11.734	17551	0.10	11.575	18014	0.17	11.315	2944	0.13	11.878	0.0154
37.5	11.742	23162	0.10	11.593	16455	0.13				11.882	0.0165
52.5	11.803	5869	0.09	11.642	6203	0.14				11.873	0.0183
67.5	11.804	630	0.09	11.649	837	0.16				11.861	

Photonenenergie: 17 eV

θ	E_1	A_1	γ_1	E_2	A_2	γ_2	E_3	A_3	γ_3	E_F	R-Fkt.
[°]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	[cts]	[eV]	[eV]	
22.5	12.239	17581	0.09	12.088	18602	0.17	11.852	3139	0.12	12.392	0.0175
37.5	12.258	17484	0.10	12.110	15080	0.13				12.398	0.0117
52.5	12.330	4492	0.09	12.165	5408	0.16				12.383	0.0249
67.5	12.290	549	0.10	12.150	669	0.18				12.385	0.0399

Literaturverzeichnis

- 1 L.J.Sham and W.Kohn, Phys. Rev. **145**, 561 (1967);
L.Hedin and S.Lundqvist, Solid State Phys. **23**, 1 (1969);
U.von Barth and L.Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972)
- 2 H.M.Krutter, Phys. Rev. **48**, 664 (1935)
- 3 eine Übersicht findet sich in: M.P.Givens, Solid State Phys. **6**, 313 (1958)
- 4 K.Siegbahn, C.Nordling, A.Fahlman, H.Nordberg, K.Hamrin, J.Hedman,
G.Johansson, T.Bergmark, S.E.Karlsson, J.Lindgren and B.Lindberg:
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Atomic, Molecular, and
Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy. Almquist
and Wiksells, Stockholm 1967
- 5 W.E.Spicer, Phys. Rev. **112**, 114 (1958);
C.N.Berglund and W.E.Spicer, Phys. Rev. **136**, 1030A and 1044A (1964)
- 6 U.Gerhardt, E.Dietz, Phys. Rev. Lett. **26**, 1477 (1971)
- 7 B.Feuerbacher, B.Fitton and R.F.Willis (eds.), Photoemission and the
Electronic Properties of Surfaces; Wiley, New York 1978
- 8 M.Cardona and L.Ley (eds.), Photoemission in Solids, Vol. I and II,
Springer Verlag, Berlin 1978
- 9 R.Courths, S.Hüfner und H.Schulz, Z. Phys. B **35**, 107 (1979);
R.Courths und S.Hüfner, Physics Reports **112**, 53 (1984)
- 10 die grundlegende Gleichung $E_{\text{kin(max)}}=h\nu-e\Phi$ findet sich schon in:
A.Einstein, Ann. Phys. (Leipzig) **17**, 132 (1905)
- 11 D.W.Turner, C.Baker, A.D.Baker and C.R.Brundle: Molecular
Photoelectron Spectroscopy. Wiley Interscience, London 1970
- 12 J.A.R.Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy.
Wiley, New York 1967
- 13 C.Kunz (ed.), Synchrotron Radiation, Techniques and Applications.
Springer Verlag, Berlin 1979
- 14 E.E.Koch (ed.), Handbook on Synchrotron Radiation, Vols.1a and 1b.
North Holland, Amsterdam 1983
- 15 H.Hopster, R.Raue, G.Guntherodt, E.Kisker, R.Clauberg und M.Campagna,
Phys. Rev. Lett. **51**, 829 (1983)
- 16 B.M.Kincaid and P.Eisenberger, Phys. Rev. Lett. **34**, 1361 (1975)

- 17 U.Döbler, K.Baberschke, J.Haase und A.Puschmann,
Phys. Rev. Lett. 52, 1437 (1984)
- 18 E.O.Kane, Phys. Rev. Lett. 12, 97 (1964)
- 19 P.Heimann, H.Miosga, H.Neddermeyer, Solid State Commun. 29, 463 (1979)
- 20 E.Dietz, D.E.Eastman, Phys. Rev. Lett. 41, 1674 (1978)
- 21 E.Dietz, F.J.Himpsel, Solid State Commun. 30, 235 (1979)
- 22 A.Baalmann, Dissertation, Osnabrück 1984;
A.Baalmann, M.Neumann, W.Braun and W.Radlik,
Solid State Commun. 54, 583 (1985)
- 23 G.W.Gobeli, F.G.Allen, E.O.Kane, Phys. Rev. Lett. 12, 94 (1964)
- 24 R.L.Park, J.E.Houston and D.G.Schreiner, Rev. Sci. Instr. 41, 1810 (1970);
R.L.Park and J.E.Houston, Surf. Sci. 26, 664 (1971);
S.Schulz, Dissertation, Frankfurt 1986
- 25 K.Ulmer, Phys. Rev. Lett. 3, 502 (1959);
G.Denninger, V.Dose and H.Scheidt, Appl. Phys. 18, 375 (1979);
Th.Fauster and F.J.Himpsel, J. Vac. Sci. Technol. A1, 111 (1983);
V.Dose, Prog. in Surf. Sci. 13, 225 (1983)
- 26 H.Ohsawa, T.Takahashi, T.Kinoshita, Y.Enta, H.Ishii, and T.Sagawa,
Solid State Commun. 61, 347 (1987)
- 27 eine Übersicht findet man in: A.Goldmann, Vakuum-Technik,
Heft 7, 204 (1982)
- 28 V.Korenman, J.C.Murray, R.E.Prange, Phys. Rev. B 16, 4032 (1977)
- 29 H.Y.Fan, Phys. Rev. 68, 43 (1945);
H.Thomas, Z. Phys. 147, 395 (1957);
H.Mayer and H.Thomas, Z. Phys. 147, 419 (1957);
C.N.Berglund and W.E.Spicer, Phys. Rev. 136, A1030 (1964)
- 30 G.D.Mahan, Phys. Rev. B 2, 4334 (1970)
- 31 I.Adawi, Phys. Rev. 134A, 788 (1964)
- 32 W.L.Schaich and N.W.Ashcroft, Solid State Commun. 8, 1959 (1970);
W.L.Schaich and N.W.Ashcroft, Phys. Rev. B 3, 2452 (1971)
- 33 J.P.Pendry, Surf. Sci. 57, 679 (1976)
- 34 J.Würtenberg, Dissertation, Frankfurt 1987
- 35 N.V.Smith and M.M.Traum, Phys. Rev. B 11, 2087 (1975)
- 36 J.Hermanson, Solid State Commun. 22, 9 (1977)

- 37 G.F.Koster, J.O.Dimmock, R.G.Wheeler, H.Statz: Properties of the Thirty-Two Point Groups, M.I.T. Press, 1963
- 38 W.Eberhard, F.J.Himpsel, Phys. Rev. B 21, 5572 (1980)
- 39 P.Thiry, O.Chandresis, J.Lecante, C.Guillot, R.Pinchaux, and Y.Petroff, Phys. Rev. Lett. 43, 82 (1979);
G.V.Hansson and S.A.Flodström, Phys. Rev. B 18, 1572 (1978);
F.J.Himpsel and W.Eberhardt, Solid State Commun. 31, 747 (1979)
- 40 E.Dietz, and U.Gerhardt, J. Phys. F 8, 2213 (1978);
E.Dietz, Dissertation, Frankfurt 1976
- 41 M.P.Seah, W.A.Dench, Surf. Interf. Anal. 1, 2 (1979)
- 42 U.Gerhardt, Vorlesung 'Festkörperspektroskopie mittels Photonen und Elektronen', Frankfurt 1987
- 43 J.Stöhr, P.S.Weher, R.S.Williams, G.Apai, and D.A.Shirley, Phys. Rev. B 17, 587 (1978);
T.-C. Chiang, J.A.Knapp, M.Aono, and D.E.Eastman, Phys. Rev. B 21, 3513 (1980)
- 44 Y.Petroff and P.Thiry, Appl. Opt. 19, 3957 (1980)
- 45 D.E.Eastman, J.A.Knapp, and F.J.Himpsel, Phys. Rev. Lett. 41, 825 (1978)
- 46 R.S.Williams, P.S.Weher, J.Stöhr und D.A.Shirley, Surf. Sci. 75, 215 (1978)
- 47 P.J.Jennings and S.M.Thurgate, Surf. Sci. 104, L210 (1981)
- 48 S.A.Lindgren, L.Wallden, J.Rundgren, P.Westrin, Phys. Rev. B 29, 576 (1984);
P.J.Jennings and G.L.Price, Surf. Sci. 93, L124 (1980)
- 49 C.S.Wang, J.Callaway, Phys. Rev. B 15, 298 (1977)
- 50 N.V.Smith, S.Chiang, Phys. Rev. B 19, 5013 (1979);
N.V.Smith, R.Lässer, S.Chiang, Phys. Rev. B 25, 793 (1982)
- 51 P.Heimann, F.J.Himpsel, and D.E.Eastman, Solid State Commun. 39, 219 (1981)
- 52 E.Dietz, U.Gerhardt, C.J.Maetz, Phys. Rev. Lett. 40, 892 (1978);
U.Gerhardt, C.J.Maetz, A.Schütz, E.Dietz, J. Mag. Mag. Mat. 15-18, 1141 (1980)
- 53 A.Liebsch, Phys. Rev. Lett. 43, 1431 (1979)
- 54 dies ist ein vor allem bei den Übergangsmetallen verbreitetes Verfahren; siehe dazu Referenzen in:
F.J.Himpsel, Appl. Opt. 19, 3964 (1980)
- 55 G.J.Lapeyre, A.D.Baer, J.Hermanson, J.Anderson, J.A.Knapp and P.L.Gobby, Solid State Commun. 15, 1601 (1974)

- 56 R.Rosei, R.Lässer, N.V.Smith and R.L.Benbow,
Solid State Commun. 35, 979 (1980)
- 57 J.F.Janak, A.R.Williams and V.L.Moruzzi, Phys. Rev. B 11, 1522 (1975)
- 58 N.E.Christensen, Solid State Commun. 38, 309 (1981)
- 59 R.Courths, Solid State Commun. 40, 529 (1981);
R.Courths, B.Cord, H.Wern und S.Hüfner, Physica Scripta T4, 144 (1983)
- 60 N.E.Christensen, Solid State Commun. 37, 57 (1981)
- 61 H.Neddermeyer, Solid State Commun. 40, 809 (1981)
- 62 M.Wöhlecke, A.Baalmann, M.Neumann, Solid State Commun. 49, 217 (1984)
- 63 C.J.Maetz, Dissertation, Frankfurt 1981
- 64 D.Einfeld und G.Mühlhaupt, Nucl. Instr. and Meth. 172, 55 (1980)
- 65 E.Schweizer, J.Nagel, W.Braun, E.Lippert und A.M.Bradshaw,
BESSY Jahresbericht 1983, 195 (Berlin 1984)
- 66 E.Dietz und W.Peatman, BESSY Jahresbericht 1984, 288 (Berlin 1985);
E.Dietz, J.Würtenberg und W.Peatman,
BESSY Jahresbericht 1985, 238 (Berlin 1986)
- 67 J.Barth, R.L.Johnson, H.Kölln, M.Cardona, D.Fuchs and A.M.Bradshaw,
BESSY Jahresbericht 1986, 339 (Berlin 1987)
- 68 das UHV-System wurde von J.Würtenberg im Rahmen eines BMFT-Projektes
"Winkel- und polarisationsabhängige Photoelektronenspektroskopie.."
(Dietz/Gerhardt) konstruiert
- 69 U.Paschen, Diplomarbeit, Frankfurt 1987
- 70 A.Schütz, Diplomarbeit, Frankfurt 1979
- 71 B.Kowanz, Diplomarbeit, Frankfurt 1987
- 72 D.E.Eastman, F.J.Himpsel and J.J.Donelon, Bull. Amer. Phys. Soc. 23,
363 (1978)
- 73 H.Becker, E.Dietz, and U.Gerhardt, Rev. Sci. Instrum. 43, 1587 (1972);
U.Gerhardt, Rev. Sci. Instrum. 44, 657 (1973)
- 74 A.S.Davydov, Quantum Mechanics, Pergamon Press Ltd., Oxford (1965), p.309
- 75 S.Doniach and M.Sunjic, J. Phys. C 3, 285 (1970)
- 76 N.V.Smith and L.F.Mattheiss, Phys. Rev. B 9, 1341 (1974)
- 77 L.F.Mattheiss (unpublished)

- 78 R.J.Elliott, Phys. Rev. 96, 280 (1954)
- 79 G.Borstel, M.Neumann, and M.Wöhlecke, Phys. Rev. B 23, 3121 (1981)
- 80 E.Haines, V.Heine and A.Ziegler, J. Phys. F 15, 661 (1985)
- 81 C.W.Wang and A.J.Freeman, Phys. Rev. B 21, 4585 (1980)
- 82 E.Kisker, J. Phys. Chem. 87, 3597 (1983)
- 83 P.O.Nilsson and N.Dahlbäck, Solid State Commun. 29, 303 (1979)

Danksagung

Mein Dank gilt zunächst dem Initiator und Betreuer dieser Arbeit, Herrn Professor Dr. Ulrich Gerhardt, für sein beständiges Interesse und seine Bereitschaft, mit stets hilfreichen Diskussionen in allen physikalischen und technologischen Fragen zum Fortgang der Arbeit beizutragen. Auch für die viele Mühe und die Zeit, die er bei der Entwicklung des Elektronen-Analysators aufgewandt hat, sei ihm mein besonderer Dank zuteil.

Von den Mitgliedern der Arbeitsgruppe "Photoemission" danke ich vor allem Dr.E.Dietz, Dr.J.Würtenberg und Dr.A.Scheidt, die mir durch viele wertvolle Hinweise den Einstieg in den Experimentierbetrieb am Speicherring erleichterten und auch sonst für alle Probleme stets ein offenes Ohr hatten. Auch B.Kowanz und U.Paschen möchte ich an dieser Stelle für die Unterstützung in meiner "ersten BESSY-Woche" bzw. für die Hilfe bei der Fertigstellung der Frankfurter Photoemissions-Apparatur danken. Auch allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe "Photoemission", F.Atamny, R.Böttner, N.Gehrmann, U.Herwig, W.Kuch, S.Langsdorf, Dr.C.J.Maetz, Dr.H.Richter, N.Schroeder und A.Seefellner, sowie den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe "Quantenoptik" möchte ich meinen Dank aussprechen für ihre Hilfsbereitschaft und das stets freundliche Arbeitsklima.

Mein Dank gebührt auch der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts unter der Leitung von Herrn Meides und Herrn Hassenpflug für die sorgfältige Ausführung der insbesondere in der Aufbauphase der Frankfurter Photoemissions-Apparatur sehr zahlreich anfallenden Arbeiten. Auch Herrn Fischer und seinen Mitarbeitern im Elektroniklabor sei Dank für die Unterstützung bei den vielen kleinen elektronischen Problemen. Ebenso möchte ich auf diesem Wege allen anderen Mitgliedern des Physikalischen Instituts für die stets freundschaftliche Zusammenarbeit danken.

Danken möchte ich auch den Mitarbeitern von BESSY, die mir in selbstloser Weise schnell und effektiv über die im Experimentierbetrieb auftretenden Probleme hinweghelfen.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern und meiner lieben Braut Christine meinen besonderen Dank aussprechen. Sie haben mir in allen Höhen und Tiefen zur Seite gestanden und mich stets neu motiviert.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Andreas Robert Schütz
geboren am: 20. November 1954 in Kirberg /Krs. Limburg-Weilburg
Eltern: Robert Schütz und Hedwig Schütz, geb. Urban
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: Deutscher

Schulausbildung

1961 - 1965 Grundschole in Selters/Ts.
1965 - 1973 Gymnasium 'Tilemannschule' in Limburg mit dem Abschluß
der Allgemeinen Hochschulreife, Mai 1973

Wehrdienst

1973 - 1974 Ableistung des Grundwehrdienstes;
Fachausbildung zum Richtfunktechniker

Hochschulausbildung

1974 - 1979 Studium der Physik an der Johann-Wolfgang-Goethe-
Universität zu Frankfurt am Main
Diplom-Vorprüfung: 2. November 1976
Aufnahme in das Physikalische Institut: April 1978
Diplom-Hauptprüfung: 1. November 1979
Diplomarbeit bei Prof. Dr. U. Gerhardt zum Thema
"Die Austauschspaltung des Nickel gemessen mit
winkelaufgelöster Photoemission"

Forschungstätigkeit

seit Jan. 1980 Doktorand bei Prof. Dr. U. Gerhardt;
Konstruktion und Aufbau einer UHV-Anlage zur Photo-
emissions-Spektroskopie, Test eines mehrkanaligen hoch-
auflösenden Elektronenanalysators, zwischenzeitlich
Photoemissions-Experimente am Berliner Elektronen-
Speicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY)

Berufspraxis

Aug. 82 - Aug. 87 Wissenschaftlicher Angestellter am Physikalischen
Institut der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
zu Frankfurt/Main, Assistent im Anfänger- und
Fortgeschritten-Praktikum

Okt. 82 - Juni 84 stellvertr. Haushaltsabwicklung des Sonderforschungs-
bereiches "Festkörperspektroskopie" Frankfurt/Darmstadt

